

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

154. BAND

MIT 286 FIGUREN IM TEXT, DAVON 2 FARBIGEN
UND 3 PORTRÄTS



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, diesen Band, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
2 37
154

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 154. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 19. Januar 1959)

	Seite
GENZEL, L., H. HAPP und R. WEBER, Ein Gitterspektrometer für den Bereich des fernen Ultrarot und der kurzen Mikrowellen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1958)	1
GENZEL, L., H. HAPP und R. WEBER, Dispersionsmessungen an NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1958)	13
KREBS, K., Frequenzvervielfachung im Zentimeterwellengebiet durch Sekundärelektronen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. August 1958)	19
KREBS, K., und H. v. VILLIEZ, Die Anregung von Hohlraumresonatoren durch Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. August 1958)	27
CHAUDHURI, K. D., Concentration Quenching of Fluorescence in Solutions. With 6 Figures in the text. (Eingegangen am 15. September 1958)	34
CHANDRASEKHARAN, V., Theory of the influence of optical activity on Raman effect in crystals. (Eingegangen am 18. Oktober 1958)	43
POLKE, M., G. STORCH und F. STÖCKMANN, Gesättigte Photoströme in hexagonalem Selen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Oktober 1958)	51
BONHOEFFER, F., Das erste Partialspektrum des ^{60}Co - β -Zerfalles. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Oktober 1958)	62
VENKATESWARLU, K., and G. THYAGARAJAN, Intensity Studies in Raman Effect. Part I. Relative Intensities of Raman lines in liquids. (Eingegangen am 15. August 1958)	70
VENKATESWARLU, K., and G. THYAGARAJAN, Intensity Studies in Raman Effect. Part II. On the wing accompanying the Rayleigh line in liquids and liquid mixtures. With 3 Figures in the text. (Eingegangen am 15. August 1958)	81
BOSCHITZ, E., Kernspektroskopische Untersuchungen an Ag—Cd 110 und Sb—Te 124 . Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. September 1958)	90
PRZIBRAM, K., Verfärbung und Lumineszenz. VI. (Eingegangen am 28. Oktober 1958)	111
STECH, B., und G. KRAMER, γ_5 -Invarianz und starke Wechselwirkungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1958)	128

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 6. Februar 1959)

Porträt Professor Dr. W. PAULI

MAIER, W., und H. K. WIMMEL, Zur quantenmechanischen Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation von Gasen. II. Die Orientierungspolarisation eines aus symmetrischen Kreiselmolekülen bestehenden Dipolgases im elektrischen Wechselfeld. (Eingegangen am 23. Oktober 1958)	133
VIEDECKE, L., Ionisationsmessungen in H $_2$ an Positronen und Negatronen von 250 keV mit einer Nebelkammer. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. März 1958)	150

	Seite
GRIGOROVICI, R., N. CROITORU, A. DÉVÉNYI und ATH. TRUTIA, Über die beim Tempern dünner Bleischichten auftretenden Veränderungen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1958)	160
BIEN, G. S., and H. E. SUESS, Increase of C^{14} in the Atmosphere from Artificial Sources Measured in a California Tree. With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 7. November 1958)	172
BAYER-HELMS, F., Hyperfeinstruktur von $^{83}_{36}\text{Kr}$. (Eingegangen am 24. November 1958) .	175
MANG, H. J., und W. WILD, Zum Drei- und Vierkörperproblem der Kernphysik. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1958)	182
FRICKE, G., H. KOPFERMANN und S. PENSELIN, Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. November 1958) . .	218
PENSELIN, S., Messung der Zeeman- g_J -Faktoren der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 7. November 1958)	231
SPEIDEL, R., Kornlose und höchstauflösende Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern mittels lichtoptischer Interferenzfilter. Mit 19 Figuren im Text, davon 2 farbigen. (Eingegangen am 12. November 1958)	238
BALAZS, N. L., Can One Derive the Schwartzschild Line-Element Without the Field Equations? With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 7. November 1958)	264

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 4. März 1959)

Porträt Professor O. HAHN und Professor L. MEITNER

LAPPE, F., Zur Photoleitung aktivierter Kadmiumsulfid-Schichten bei Anregung mit Elektronen. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. November 1958)	267
SCHMIDT-OTT, W.-D., Das Elektronen-, Positronen- und Gammaspektrum des ^{64}Cu . Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1958).	286
SCHMIDT-OTT, W.-D., Eine einfache Methode zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit eines NaJ-Lochkristalls. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1958)	294
HELLWEGE, K. H., U. JOHNSEN und W. PFEFFER, Spezifische Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen $4,8^\circ\text{K}$ und 260°K . Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. November 1958)	301
HELMERS, K., Eine Bemerkung zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Wasserstoffatom. (Eingegangen am 24. Dezember 1958)	310
SCHMUTZER, E., Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. II. (Eingegangen am 11. Dezember 1958)	312
BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Sauerstoffatome. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. November 1958)	319
BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Stickstoffatome. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. November 1958)	330
BREUER, G., Messung und Analyse von Winkelverteilung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\text{F}^{19}(p, \alpha_0)\text{O}^{16}$ im Energiebereich 0,4 bis 0,72 MeV. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1958)	339
WAGNER, E. H., Über Gruppengeschwindigkeit, Energiestromdichte und Energiedichte in der Röntgen- bzw. Lichtoptik der Kristalle. (Eingegangen am 27. Dezember 1958)	352

	Seite
WILHELM, J., Zur Anwendung der Schottkyschen Diffusionstheorie auf Entladungen mit mehreren Ionenarten und angeregten Neutralteilchen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Dezember 1958)	361
BIENLEIN, H., G. FELSNER, K. GÜTHNER, H. v. ISSENDORFF und H. WEGENER, Messungen zur Energie- und Z-Abhängigkeit der Mott-Streuasymmetrie Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. November 1958)	376
MAYER-KUCKUK, TH., und R. NIERHAUS, Polarisations-Korrelations-Messungen am Na ²⁴ . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 27. Dezember 1958)	383

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 7. April 1959)

Porträt A. EINSTEIN	
HOSEMAN, R., Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. November 1958)	389
HOFFMANN, K.-W., I. Y. KRAUSE, W.-D. SCHMIDT-OTT und A. FLAMMERSFELD, Zur Isomerie des ⁷² Hf ¹⁷⁹ . Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1958)	408
FRAUNBERGER, F., und A. KELLERER, Zur Frage der Elektronenemission des Nickels im Curie-Gebiet. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958)	419
NEU, H., Theorie der Strom-Spannungs-Charakteristik der stationären Glimmentladung. I. Die stromschwache Glimmentladung. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958)	423
MINNIGERODE, G. v., Der Einfluß von Gitterfehlern auf die Übergangstemperaturen verschiedener Supraleiter. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959)	442
SCHLIER, CHR., Zum Dipolmoment zweiatomiger Moleküle. (Eingegangen am 5. Februar 1959)	460
BUCKEL, W., Hall-Effekt von abschreckend kondensierten Wismutschichten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959)	474
KAPP, W., und F. STANGLER, Änderung der Elektronenstruktur des Aluminiums durch α -Bestrahlung. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Januar 1959)	486
LINGREBE, H., Die optische Absorption von Thalliumchlorid. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959)	495
PRZIBRAM, K., Atmosphärischer Staub und Fluoreszenz. Nachtrag zu dem Artikel „Verfärbung und Lumineszenz. VI“. (Eingegangen am 22. Februar 1959)	512

Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 21. April 1959)

BANERJEE, B., und G. KRAMER, Zur Theorie der Vorwärtsasymmetrie bei der Photospaltung des Deuterons. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1959)	513
FEISSNER, W., und R. DOLL, Über die Entstehung von Hysteresisschleifen der Widerstandskurven im Übergangsgebiet zur Supraleitung. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1958)	524
FISCHER, F., Zur Kinetik der F-Zentrenbildung bei Elektronenbestrahlung. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1959)	534
VEGENER, H., Zeitumkehr und Elektronenpolarisation des RaE. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 18. Februar 1959)	553

KRAMER, G., H. ROLLNIK und B. STECH, γ_γ -Invarianz und Paritätserhaltung bei starken Wechselwirkungen. (Eingegangen am 3. März 1959)	
BRIX, P., A. KÖRDING und K.H. LINDENBERGER, Zur (γ, p) - und (γ, np) -Reaktion am Argon 40. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Februar 1959)	
KRONMÜLLER, H., Das magnetische Einmündungsgesetz bei plastisch verformten Nickel- und Nickel-Kobalt-Einkristallen. Mit 21 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958)	
JELTSCH, E., Über Leitfähigkeitsmessungen an AgCl-Kristallen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	
JELTSCH, E., Zur Elektronenleitung in AgBr-Kristallen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	
SOHST, H., Über die Statistik des Zündverzuges. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	
HORSTMANN, M., G. MEYER und H. RAETHER, Messung der Intensitäten von elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen mit einer Gegenfeldanordnung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Februar 1959)	
Autorenverzeichnis	

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Ein Gitterspektrometer für den Bereich des fernen Ultrarot und der kurzen Mikrowellen

Von

L. GENZEL, H. HAPP und R. WEBER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Oktober 1958)

Es wird ein Spektrometer mit einem Echelettegitter spezieller Konstruktion für den Wellenlängenbereich von 0,2 bis 4,5 mm beschrieben. Dieses Gitter erlaubt die nahezu vollständige Konzentration der spektralen Intensität über den gesamten Wellenlängenbereich in eine bestimmte Beugungsordnung. Unterhalb 1,2 mm Wellenlänge wird als Strahlungsquelle eine Hg-Lampe benutzt, oberhalb 1 mm ein Klystron mit Mikrowellen-Frequenzvervielfacher. Im zweiten Fall ermöglicht das Gitter die Trennung der bei der Vervielfachung auftretenden Harmonischen.

Einleitung

Die Spektroskopie im Wellenlängenbereich um 1 mm hat in den letzten Jahren an Interesse gewonnen, nachdem es sowohl mit typisch mikrowellentechnischen¹⁻⁴, als auch mit typisch ultrarottechnischen Hilfsmitteln⁵⁻⁹ gelungen ist, in dieses Gebiet vorzudringen. Von einer leichten Zugänglichkeit dieses Übergangsgebietes (etwa 0,3 bis 3 mm Wellenlänge) kann jedoch infolge der den beiden Methoden eigenen Schwierigkeiten noch keine Rede sein. Bei der Ultrarotmethode steht als Strahlungsquelle nur der thermische Strahler mit seiner nach langen Wellen stark abfallenden Intensität zur Verfügung. Zudem wird bei der Spektralzerlegung diese geringe Intensität nur zum Teil ausgenutzt. Die konventionelle Mikrowellenmethode benutzt als Strahlungsquelle in diesem Gebiet einen Frequenzvervielfacher, der gewöhnlich von einem

¹ KING, W.C., u. W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 407 (1954).

² KLEIN, J.A., u. A.H. NETHERCOT: Phys. Rev. **91**, 1018 (1953).

³ JOHNSON, C.M., u. D.M. SLAGER: Rev. Sci. Instr. **25**, 213 (1954).

⁴ RICHARDSON, J.M., u. R.B. RILEY: NBS Rep. **3580** (1956).

⁵ McCUBBIN jr., T.K., u. W.M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 537 (1950); **42**, 113 (1952).

⁶ OETJEN, R.A., W.H. HAYNIE, W.M. WARD, R.C. HANSLER, H.E. SCHAUWECKER u. E.E. BELL: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 559 (1952).

⁷ MEIER, R.: Ann. Phys. **12**, 26 (1953).

⁸ GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954).

⁹ YOSHINAGA, H., S. FUJITA, S. MINAMI, A. MITSUSHI, R.A. OETJEN and Y. YAMADA: J. Opt. Soc. Amer. **48**, 315 (1957).

K-Band-Klystron betrieben wird. Dadurch treten im Wellenleiter zunächst gleichzeitig alle Harmonischen der Grundfrequenz des Klystrons mit nach kurzen Wellen stark abfallender Intensität auf. Durch geeignete Dimensionierung der Wellenleiter kann man lediglich erreichen, daß sich darin nur Wellen unterhalb einer bestimmten Grenzwellenlänge ausbreiten können, wodurch die längerwelligen Harmonischen unterdrückt werden. Dagegen ist es nicht möglich, allein mit mikrowellentechnischen Hilfsmitteln eine einzelne Harmonische zu separieren, was für eindeutige Spektraluntersuchungen wünschenswert ist. Insgesamt kann man also die wesentlichen Schwierigkeiten aufteilen in solche, die mit der Erzeugung der Strahlung zusammenhängen und solche, welche die Ausnutzung der verfügbaren Strahlung betreffen.

Mit dem in vorliegender Arbeit beschriebenen Spektrometer, in dem sowohl eine thermische Strahlungsquelle, als auch ein Mikrowellenstrahler verwendet wird, wurde angestrebt, die letztgenannte Schwierigkeit zu verringern. Das Gerät gestattet, den Wellenlängenbereich von 0,2 bis 4,5 mm zu überstreichen. Es ist mit Spiegeloptik und einem Echelettegitter spezieller Konstruktion als Dispersionselement ausgerüstet. Letzteres konzentriert innerhalb des genannten Spektralbereiches die zur Verfügung stehende spektrale Intensität nahezu vollständig in eine bestimmte Beugungsordnung, was bei den üblichen Echelettegittern nur für ein sehr schmales Wellenlängenintervall erfüllt werden kann. In Verbindung mit dem Mikrowellenstrahler ermöglicht es die Trennung der Harmonischen*.

Konstruktion des Spektrometers

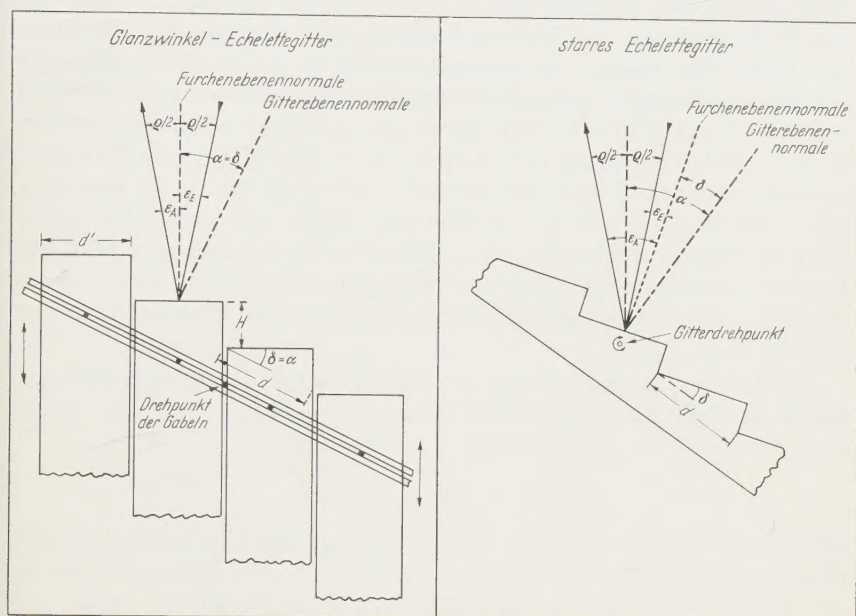
1. Glanzwinkel-Echelettegitter. Mit einem Echelettegitter kann bekanntlich die Strahlungsintensität eines schmalen Wellenlängenbereiches nahezu vollständig in eine bestimmte Beugungsordnung konzentriert werden. Dies ist für solche Wellenlängen möglich, deren Beugungsrichtung ungefähr mit der Richtung der geometrisch-optischen Reflexion an den Gitterfacetten übereinstimmt (Glanzwinkelbeugung), während sich für weiter abgelegene Wellenlängen die Strahlungsintensität auch auf Spektren anderer Ordnung verteilt und somit für Meßzwecke verlorengeht.

Das von uns benutzte Gitter vermeidet diesen Nachteil dadurch, daß es aus einzelnen, gegeneinander beweglichen Lamellen zusammengesetzt ist, deren Facettennormalen bei der Wellenlängenvariation ihre Richtung gegen die Richtung des einfallenden Bündels beibehalten

* Ein derartiges Verfahren wurde bereits von KLEIN, LOUBSER, NETHERCOT und TOWNES zur Trennung von Magnetron-Harmonischen angewandt¹⁰.

¹⁰ KLEIN, J. A., J. H. N. LOUBSER, A. H. NETHERCOT u. C. H. TOWNES: Rev. Sci. Instr. 23, 78 (1952).

(s. Fig. 1). Ähnliche Konstruktionen wurden bereits von NICHOLS und TEAR¹¹, sowie COATES¹² angegeben. Das genannte Prinzip wurde im



Gitterformel

$$\begin{aligned} h\lambda &= 2d \cos(\varrho/2) \cdot \sin \alpha \\ &= 2d' \cos(\varrho/2) \operatorname{tg} \alpha \\ &= 2H \cos(\varrho/2) \end{aligned}$$

Winkeldispersion

$$\begin{aligned} W_E &= \frac{d\epsilon_A}{d\lambda} \Big|_{\epsilon_E = \text{const}} \\ &= \frac{2h}{2d' \cos(\varrho/2) - h\lambda \operatorname{tg}(\varrho/2)} \approx \frac{h}{d' \cos(2/\varrho)} \end{aligned}$$

Lineardispersion am Austrittsspalt ($\Delta s \ll f$)

$$D_E = \frac{ds}{d\lambda} \approx W_E \cdot f$$

Spektrale Spaltbreite

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_{sp} &\approx \frac{\Delta s}{D_E} = \frac{\Delta s}{2hf} \left[2d' \cos(\varrho/2) - h\lambda \operatorname{tg}(\varrho/2) \right] \\ &\approx \frac{d' \cos(\varrho/2)}{hf} \Delta s \end{aligned}$$

$$h\lambda = 2d \cos(\varrho/2) \cdot \sin \alpha$$

$$\begin{aligned} W_E &= \frac{d\epsilon_A}{d\lambda} \Big|_{\epsilon_E = \text{const}} \\ &= \frac{2h}{\sqrt{\{2d \cos(\varrho/2)\}^2 - (h\lambda)^2} - h\lambda \operatorname{tg}(\varrho/2)} \approx \frac{h}{d \cos(\varrho/2)} \end{aligned}$$

$$D_E = \frac{ds}{d\lambda} \approx W_E \cdot f$$

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_{sp} &\approx \frac{\Delta s}{D_E} = \frac{\Delta s}{2hf} \left[\sqrt{\{2d \cos(\varrho/2)\}^2 - (h\lambda)^2} - h\lambda \operatorname{tg}(\varrho/2) \right] \\ &\approx \frac{d \cos(\varrho/2)}{hf} \Delta s \end{aligned}$$

Fig. 1. Schematische Darstellung des Glanzwinkel-Echelettgitters und charakteristische Dispersionsgrößen des Spektrometers. Daneben zum Vergleich die entsprechenden Größen bei Verwendung eines starren Echelettgitters

einzelnen wie folgt realisiert. Zwei in 46 cm Abstand übereinander angebrachte Messingplatten sind auf den einander zugewandten Seiten

¹¹ NICHOLS, E. F., u. J. D. TEAR: Phys. Rev. **21**, 587 (1923).

¹² COATES, R. J.: Rev. Sci. Instr. **19**, 586 (1948).

mit rechteckigen Rillen versehen. Diese dienen zur Führung von 128 Aluminiumstäben, die 45 cm lang, 5 cm breit und 0,35 cm dick sind. Die Vorderseiten sind sorgfältig poliert und bilden das eigentliche Gitter. In die Stäbe sind oben und unten jeweils zwei Stifte eingepaßt, mit denen sie in den Rillen laufen. An den hinteren Stiften greifen oben und unten Gabeln an, die durch einen Rahmen starr miteinander verbunden sind und mit deren Hilfe die Stäbe relativ zueinander verschoben werden können, wodurch sich ein Gitter variierbarer Stufenhöhe bzw. Furchenwinkels ausbildet. Die größte einstellbare Stufenhöhe ist 2,3 mm, was eine Schrägstellung der Gitterebene um $\alpha = 27^\circ$ bedeutet. Das Gitter wird im Parallelstrahlengang des Spektrometers so einjustiert, daß die Facettennormale stets Winkelhalbierende jenes Winkels ist, der durch die vom Ein- und Austrittsspalt festgelegten Einfall- und Beugungsrichtung gebildet wird.

Die Wellenlänge der gebeugten Strahlung wird bei dieser Anordnung bestimmt durch die Stufenhöhe H zwischen zwei benachbarten Facetten. Und zwar gilt für das Spektrum h . — Ordnung

$$h \cdot \lambda = 2H \cos(\varrho/2),$$

wobei ϱ den bereits erwähnten Winkel zwischen Einfall- und Beugungsrichtung bedeutet (s. Fig. 1). Ist d' die Breite der Gitterlamellen und α der Winkel zwischen Gitternormale und Facettennormale, dann gilt wegen $H = d' \cdot \operatorname{tg} \alpha$

$$h \cdot \lambda = 2 d' \cos(\varrho/2) \operatorname{tg} \alpha.$$

Bei $\alpha = 0$ entartet das Gitter zu einem ebenen Spiegel. Gemäß dieser Formel ist das Gitter theoretisch von beliebig kleinen Wellenlängen an benutzbar, jedoch setzen mechanische Toleranzen eine praktische untere Grenze, die hier bei etwa 200μ Wellenlänge liegt. Die obere Grenze liegt bei etwa 4,5 mm und ist wesentlich durch zunehmende Abschattungseffekte bestimmt. — Zur zeitproportionalen Wellenlängenänderung (Registrierung) ist das Gitter mit einem Getriebe versehen, welches die Stufentiefe H linear mit der Zeit variiert.

In Fig. 1 sind die für das Gerät charakteristischen Dispersionsgrößen im Vergleich zu einem analogen mit starrem Echelettegitter zusammengestellt.

Die Möglichkeit, die Strahlungsintensität bei Echelettegittern vollständig in eine bestimmte Beugungsordnung konzentrieren zu können, ergibt sich aus der Kirchhoffschen Theorie. Diese skalare Theorie gilt jedoch nur gut, wenn die Wellenlänge λ klein gegen die Gitterkonstante d ist und außerdem der Furchenwinkel nicht zu groß ist. Das hier beschriebene Gitter arbeitet sowohl in einem Bereich, in dem obige Bedingungen annähernd erfüllt sind, als auch in einem solchen, in dem λ vergleichbar

mit d wird. Im Bereich $\lambda/d > 0,4$ sind 1947 in Amerika von PETERS u. Mitarb. umfangreiche experimentelle Untersuchungen über die Intensitätsverhältnisse bei der Beugung an Echelettegittern durchgeführt worden¹³. Für den hier vorliegenden Fall der Glanzwinkelstellung (erste Ordnung) entnimmt man diesen Messungen folgendes: Strahlung, die senkrecht zu den Furchen polarisiert ist, wird im ganzen Bereich des

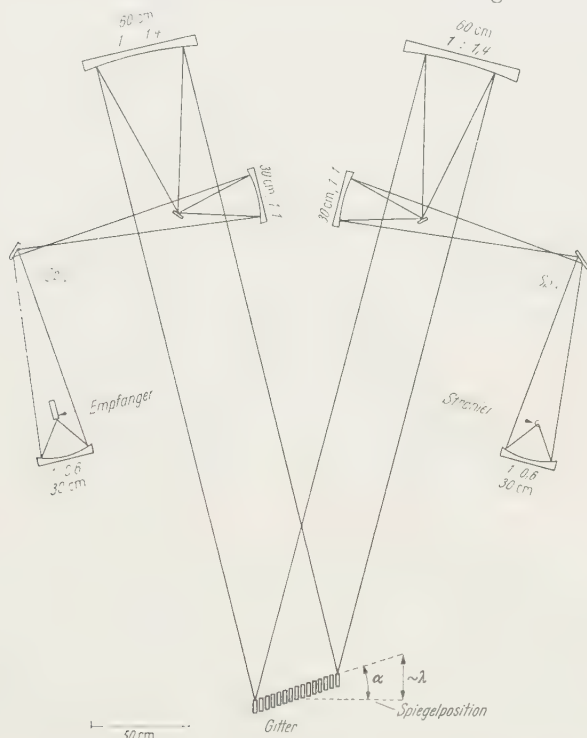


Fig. 2. Strahlengang des Spektrometers

Gitters nahezu vollständig in Richtung der ersten Beugungsordnung konzentriert, während die Intensität der parallel zu den Furchen polarisierten Strahlung mit wachsendem λ/d etwas abfällt. Bei 2 mm Wellenlänge beträgt sie etwa 80%, bei 4,5 mm nur noch 50% der einfallenden Intensität. Dieser Verlauf ist besonders zu berücksichtigen, wenn man von vornherein polarisierte Strahlung benutzt.

2. Strahlengang. Der optische Aufbau des Gerätes ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es werden ausschließlich Hohlspiegel in koaxialem Strahlengang zu Abbildungszwecken benutzt, wodurch Bildfehler relativ gering

¹³ PETERS, C.W., P.V. DEIBEL, R.H. HUNT, W.K. PURSLEY u. T.F. ZIPF: Reports of the Engineering Research Institute University of Michigan, Ann Arbor 1954.

bleiben. Die Strahlungsquelle wird mit einem elliptischen Spiegel (Apertur 1:0,67) etwa 6fach vergrößert in die Ebene des Eintrittsspalt abgebildet. Als eigentliche Monochromatorspiegel dienen zwei Parabolspiegel von 60 cm Durchmesser (Apertur 1:1,41). Zwischen elliptischem und Parabolspiegel wurde ein weiterer, sphärischer Spiegel (Apertur 1:1), eingefügt, der die geringe Apertur des durch den Eintrittsspalt tretenden Strahlenbündels auf die höhere Apertur des Parabolspiegels transformiert*. Der Strahlengang auf der Empfängerseite ist dem hier beschriebenen äquivalent. Die Kombination Parabolspiegel—sphärischer Spiegel bildet ein optisches System mit einer effektiven Brennweite von 232 cm. Zwischen Spalt und Parallelstrahlbündel ist Platz für bis zu 45 cm lange Absorptionsküvetten.

Experimentelles

1. Thermischer Strahler. Unterhalb 1,2 mm Wellenlänge dient als Strahlenquelle eine Hg-Lampe**. Dabei ist zur Beseitigung der überlappenden Spektralordnungen eine Vorfilterung nötig. Da für diesen

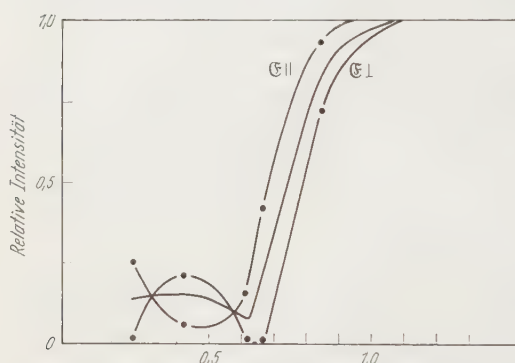


Fig. 3. Reflexionsvermögen eines Echelettegitters im Spektrum 0. Ordnung. (Aus den Messungen von PETERS u. Mitarb. ermittelt.) Horizontale Lage der Gitterfurchen

Bereich keine genügend steilen Absorptionsfilter zur Verfügung stehen, verwandten wir fast ausschließlich Echelettegitter als Filtergitter¹⁴, deren Spektrum 0. Ordnung benutzt wird. Fig. 3 zeigt die spektrale Verteilung des Reflexionsvermögens eines solchen Gitters im Spektrum 0. Ordnung. Der Verlauf wurde wiederum aus den Messungen von PETERS u. Mitarb. ermittelt.

Die Filtergitter werden an Stelle der Umlenkspiegel aufgestellt, und zwar so, daß die Gitterfurchen in der durch Einfalls- und Ausfallsrichtung aufgespannten Ebene liegen, also horizontal, da hierbei in beiden Polarisationsrichtungen die geringsten Verluste auftreten. Es wurden im

* Die beiden Parabolspiegel waren ursprünglich zu anderen Zwecken vorgesehen. Sie weisen daher nicht die für diesen Fall günstigsten optischen Daten auf und sind überdies nur von technischer Qualität.

** Es handelt sich um eine Hg-Hochdrucklampe des Typs UV-Standard mit einer Atmosphäre Innendruck (vgl. ⁸). Der innere Lampendurchmesser beträgt 2 cm bei einer Wandstärke von etwa 1 mm aus geschmolzenem Quarz. Der kontrahierte Bogen ist 7 cm lang und hat einen Durchmesser von etwa 5 mm. Die Leistungsaufnahme der Lampe beträgt 250 W.

¹⁴ WHITE, J. U.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 713 (1947).

allgemeinen vier Filtergitter eingesetzt, deren Gitterkonstanten so gewählt waren, daß sich eine möglichst steile Filtercharakteristik ergab. Die verwendeten Filterkombinationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt*.

Der Nachweis der Strahlung erfolgt mit einer bereits früher beschriebenen Wechsellichtmethode⁸; als Strahlungsempfänger dient eine Golay-Zelle mit Empfängerflächen von $1/4''$ oder $1/8''$ Ø.

Tabelle 1. Vorfilterungskombinationen bei Benutzung des thermischen Strahlers

Wellenlängenbereich	Filterung	$\Delta\lambda_{sp}(\mu)$	RC (sec)
1. 175—400 μ	1 mm geschmolzener Quarz + 0,3 mm schwarzes Polyäthylen	6	80
2. 250—600 μ	2 mm geschmolzener Quarz + 205 μ Gitter + 400 μ Gitter + 0,3 mm schwarzes Polyäthylen	14	80
3. 350—700 μ	2 \times 625 μ Gitter + 2 \times 500 μ Gitter + 0,3 mm schwarzes Polyäthylen	14	80
4. 550—1100 μ	2 \times 1000 μ Gitter + 2 \times 625 μ Gitter + 0,3 mm schwarzes Polyäthylen	25	120
5. 650—1300 μ	2 \times 1350 μ Gitter + 2 \times 625 μ Gitter + 1 mm schwarzes Polyäthylen	38	160
6. 970—2000 μ	2 \times 1350 μ Gitter + 2 \times 625 μ Gitter + 1 mm schwarzes Polyäthylen + 200 μ Drahtgitter; Drähte parallel zu den Furchen der Filtergitter	38	200

Bei der Registrierung tritt das H_2O -Rotationsspektrum, hervorgerufen durch den Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft, als Grundspektrum auf, da eine Trocknung oder Evakuierung des Gerätes zur Zeit nicht möglich ist. Die registrierten Grundspektren sind in Fig. 4 dargestellt. Im Gegensatz zum Arbeiten mit starren Echelettégittern treten jetzt bei der Registrierung zwei äquivalente Spektren 1. (und höherer) Ordnung auf, die durch eine Drehung der Gitterebene nach links bzw. nach rechts aus der Spiegelposition heraus entstehen. Die benutzten Spaltbreiten sowie die jeweiligen Summationszeiten der Einzelausschläge des Registrierinstrumentes, wie sie sich durch die RC-Kombination der elektronischen Meßanordnung ergeben, sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Das Raleighsche Auflösungsvermögen im Spektrum 1. Ordnung beträgt 128. Infolge der für eine rauscharme Registrierung notwendigen endlichen Spaltbreiten wird dieser Wert gegenwärtig nicht erreicht, das erzielte Auflösungsvermögen liegt bei etwa 25.

Definiert man, daß sich zwei Absorptionslinien (die Linienbreiten seien klein gegenüber der spektralen Spaltbreite angenommen) noch

* Bei dem schwarzen Polyäthylen handelt es sich um von den Farbwerken Hoechst A.G. hergestellte Platten aus Niederdruck-Polyäthylen mit Rußeinlagerung.

trennen lassen, wenn sich ihre Linienschwerpunkte um die spektrale Spaltbreite unterscheiden, so erhält man aus Fig. 1 für das praktisch erzielbare Auflösungsvermögen allgemein

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = W_e \cdot \lambda \cdot \frac{f}{\Delta s}.$$

Bei Wellenlängen unterhalb 400 μ wird dieses Auflösungsvermögen nicht ganz erreicht, da dann kleine mechanische Ungenauigkeiten in der Gitter-

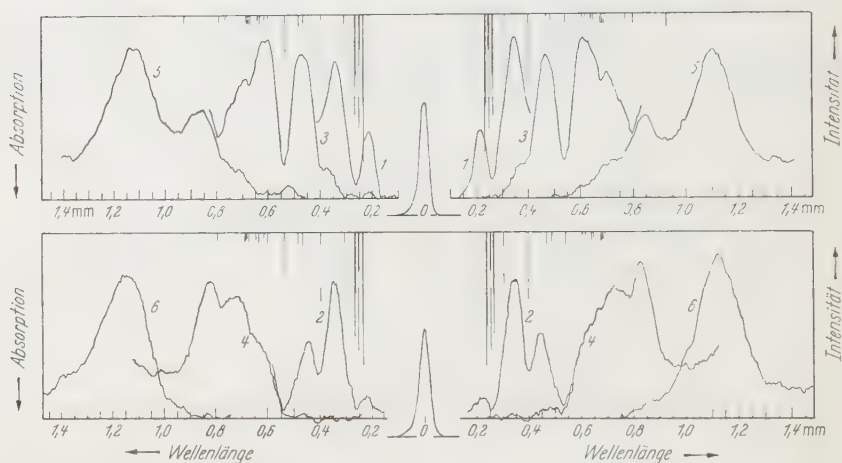


Fig. 4. H_2O -Rotationspektrum zwischen 150 μ und 1,4 mm, hervorgerufen durch den Wasserdampfgehalt der Zimmerluft. $t = 20^\circ C$, Luftfeuchtigkeit 60%. Die Zahlen an den Kurven geben die Zuordnung zu den in Tabelle 1 zusammengestellten Filterkombinationen. Die etwas nach unten versetzt gezeichneten Kurven in der Mitte der Registrierungen entsprechen dem Nullreflex der Spiegelposition des Gitters

oberfläche zunehmend an Einfluß gewinnen. Oberhalb 400 μ treten sie dagegen kaum noch in Erscheinung.

Die spektrale Reinheit der Strahlung läßt sich in diesem Spektrometer besonders leicht und sicher kontrollieren. Das liegt daran, daß die Intensitätsverhältnisse durch das Gitter im wesentlichen nicht beeinflusst werden. Das Spektrum setzt daher bei einer Wellenlänge ein, die ausschließlich durch die gewählte Vorfilterung bedingt ist. Mißt man z. B. im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 μ , so ergibt sich der Anteil der „falschen“ Strahlung direkt durch die Anzeige des Registrierinstrumentes auf der Wellenlängenskala unterhalb 400 μ . Dieser Anteil tritt noch einmal in höherer Ordnung zusammen mit der Strahlung im gewünschten Meßbereich auf und zwar gemäß der Winkeldispersion der betreffenden Beugungsordnung mit entsprechend geringerer Intensität. Bei der normal üblichen Benutzungsart starrer Echelettegitter besteht keine solche Prüfungsmöglichkeit des Einsatzes des Spektrums 1. Ordnung, weil deren Gittercharakteristik die Intensitätsverhältnisse der Spektren stark beeinflusst.

2. Mikrowellenstrahler. Für den Wellenlängenbereich oberhalb 1 mm wird die Strahlung mikrowellentechnisch erzeugt. Strahlungsquelle ist ein Frequenzvervielfacher mit einer Kristalldiode als Vervielfacherelement, der seine Primärenergie von einem 12 mm-Klystron (Typ 2 K 33 oder QK 463) erhält. Er ist so dimensioniert, daß er nur Strahlung unterhalb 4 mm Wellenlänge abgeben kann. Diese vom Vervielfacher erzeugte Strahlung enthält die Harmonischen der durch das Klystron gegebenen Grundfrequenz ν_0 , so daß bei fester Grundfrequenz das Spektrum aus diskreten Frequenzen $\nu_n = n \cdot \nu_0$ besteht.

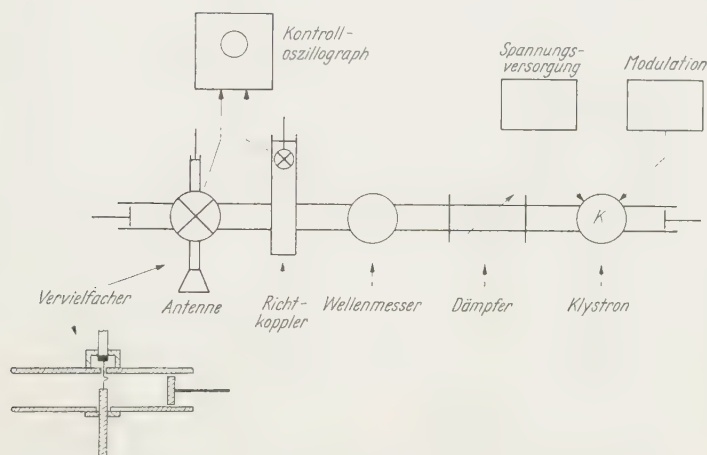


Fig. 5. Schematischer Aufbau der Mikrowellen-Strahlungsquelle

Die Frequenz des Klystrons läßt sich mechanisch um etwa $\pm 5\%$ verändern. Dem dabei erzielten Frequenzhub $\Delta\nu_0$ entspricht bei der n -Harmonischen ein Hub $n \cdot \Delta\nu_0$, so daß sich mit der Gesamtheit der Harmonischen ein relativ großer Frequenzbereich überstreichen läßt.

Die Fig. 5 zeigt schematisch den Aufbau der Strahlungsquelle. Die Konstruktion des Vervielfachers folgt im Prinzip derjenigen von KING und GORDY¹, die sich unter den bisher bekanntgewordenen für den hier betrachteten Frequenzbereich als die günstigste erwies. Das charakteristische dabei ist, daß die Vervielfacherdiode keine kompakte Einheit bildet; Kristall und Kontaktdraht werden vielmehr separat in den Wellenleiter eingeführt und mittels eines Differentialschrauben-Feintriebes zur Berührung gebracht. Die willkürliche Herstellbarkeit eines Kontaktes ist sehr wesentlich, da nicht jeder Kontakt gleich wirkungsvoll bezüglich der Erzeugung hoher und intensiver Harmonischer ist und auch ein guter Kontakt nicht über längere Zeit wirkungsvoll bleibt. Über das prinzipielle Verhalten solcher Vervielfacher und ihre Handhabung ist

in der Literatur schon berichtet worden^{1-4*}. Als Kristalle haben wir sowohl Si als auch Ge verwendet. Bei den Ge-Kristallen konnte ein mäßig guter Kontakt durch leichte Formierung** häufig erheblich verbessert werden. Im Rahmen unserer Versuche erwies sich das Ge als dem Si hinsichtlich Strahlungsausbeute und Stabilität der Kontakte leicht überlegen.

Der Mikrowellenstrahler wird an dieselbe Stelle wie die Hg-Lampe in das Spektrometer eingesetzt und strahlt seine Energie mittels eines kleinen Trichters in den Raum ab. Das Spektrometer übernimmt die Aufgabe, die Harmonischen räumlich zu trennen und damit einzeln der Messung zugänglich zu machen. Je nach Stellung des Gitters gelangen die verschiedenen Harmonischen in einer bestimmten Beugungsordnung, im allgemeinen der ersten, auf den Empfänger. Durch dieses Verfahren ist bei Spektraluntersuchungen eine nahezu eindeutige Wellenlängenzuordnung zu den Spektren möglich, was bei Benutzung der Hohlleitertechnik zumindest sehr schwierig ist. Besonders einfach gestalten sich Untersuchungen an Festkörpern, z.B. Absorptionsmessungen. Durch Verdrehen des Gitters bei fester Klystronfrequenz erhält man zwischen 1 und 4 mm Wellenlänge entsprechend den Harmonischen 9 bis 10 Meßpunkte bzw. Meßbereiche. Ein Beispiel für eine solche Messung an Alkali-Halogeniden ist in einer nachfolgenden Arbeit beschrieben.

Meßtechnisch ergeben sich für die Handhabung des Spektrometers zwei Möglichkeiten:

Methode a. Man hält die Frequenz des Klystrons konstant und verstellt das Gitter wie bereits angedeutet. Dann erhält man am Strahlungsempfänger nacheinander die einzelnen Harmonischen. Fig. 6 zeigt eine derartige Registrierung. $\lambda_0 = c/\nu_0$ ist hier 12,69 mm; zwischen 1 und 4 mm liegen die Harmonischen mit $n = 4 - 12$. Der Vervielfacher war auf die 6. Harmonische abgestimmt und dann unverändert gelassen worden. Lediglich der Verstärkungsgrad des Meßverstärkers wurde der jeweiligen Signalthöhe angepaßt. Die Strahlung wurde mittels Metallflügels mit 12,5 Hz intensitätsmoduliert und das Empfangssignal nach Gleichrichtung dem Schreiber zugeleitet. (Diese Intensitätsmodulation kann aber auch mit beliebiger Frequenz am Klystron selbst vorgenommen werden.)

Die Intensität der 4. bis 12. Harmonischen besitzt keinen monotonen Gang, da wegen der Abstimmung des Vervielfachers auf die 6. Harmonische die anderen mehr oder weniger fehlangepaßt sind. Andererseits ist aber ersichtlich und durch andere Versuche bestätigt, daß in dem

* Die Ausführung des Vervielfachers erfordert bei dessen kleinen Abmessungen besonders sorgfältige feinmechanische Arbeiten.

** Diese Formierung wurde dadurch bewirkt, daß mittels eines Tesla-Transformators (Funkenspritze zum Prüfen des Hochvakuums in Glasröhren) ein Spannungsimpuls auf den Kristallhalter induziert wurde, der anscheinend dieselbe Wirkung hat wie die normalen Formierungsverfahren in der Diodentechnologie.

dargestellten Bereich das Intensitätsverhältnis zwischen zwei aufeinanderfolgenden Harmonischen bei gutem Kontakt etwa zwischen 1:3 und 1:10 liegt. Jedoch kann in Extremfällen dieses Verhältnis bei verschiedenen Kontakten ganz verschieden ausfallen, z. B. so, daß eine Harmonische mit sehr hoher Intensität, die anderen mit sehr kleinen Intensitäten bzw. überhaupt nicht vorkommen. Die absoluten und relativen Intensitäten der Harmonischen eines Vervielfachers vorliegender Konstruktion werden durch die verfügbare Primärenergie und das Zusammenwirken der effektiven Vervielfacherkennlinie der Diode, der geometrischen Dimensionen des Vervielfachers und seiner Abstimmung bestimmt, so daß man leider auch aus einer solchen Registrierung keines sicheren Schlüsse auf die physikalisch interessante wirksame Kennlinie der Kristalldiode ziehen kann.

Würde das Gitter nur ein einziges Spektrum erzeugen, so wäre eine einwandfreie Trennung aller Harmonischen möglich. In Wirklichkeit gelangen gleichzeitig mit dem Spektrum 1. Ordnung auch

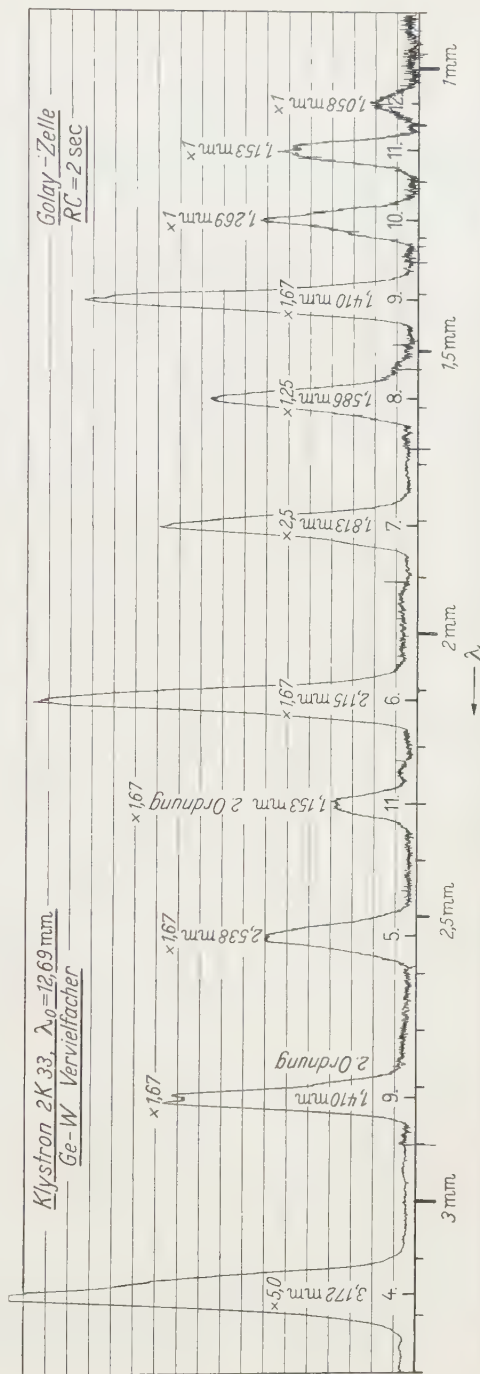


Fig. 6. Typisches Spektrum eines Mikrowellen-Vervielfachers, bestehend aus den Harmonischen der Klystron Grundfrequenz. Die tatsächliche Intensität einer Harmonischen erhält man durch Multiplikation der Signalhöhe mit der darüberstehenden Zahl

Spektren höherer Ordnung auf den Empfänger, und zwar hinsichtlich der Gitterbeugung mit gleicher Intensität, da es sich um eine sehr monochromatische Strahlung handelt. So besteht z. B. in Fig. 6 — um einen besonders ungünstigen Fall anzuführen — das Signal bei 3,17 mm Wellenlänge aus der 4. Harmonischen in 1. Ordnung, der 8. Harmonischen in 2. Ordnung, der 12. Harmonischen in 3. Ordnung usw. Durch geeignete Abstimmung des Vervielfachers kann man jedoch das Intensitätsverhältnis der Harmonischen untereinander beeinflussen und damit im allgemeinen den Anteil falscher Strahlung unterhalb 10% halten.

Obwohl die einzelnen Signale bei der Registrierung eine gewisse Breite der Wellenlängenskala in Anspruch nehmen, sind sie monochromatisch mit derselben Güte wie das Klystron frequenzkonstant ist. Die Form der Signale wird im wesentlichen dadurch hervorgerufen, daß bei der Bewegung des Gitters das Bild der Strahlerfläche über den Empfänger wandert. Die vom Gitter selbst erzeugte Beugungsfigur bei punktförmiger Strahlungsquelle und monochromatischer Strahlung ist beim vorliegenden Auflösungsvermögen von 128 im Spektrum 1. Ordnung wesentlich schmäler als die Signalbreite auf dem Registrierpapier und entspricht bei einer Wellenlänge von 2 mm einem Wellenlängenabstand von etwa 0,02 mm.

Methode b. Man stellt das Gitter auf eine bestimmte Harmonische ein und moduliert die Frequenz des Klystrons an seinem Reflektor (Sweep). Dabei läßt sich ein Frequenzhub von etwa $\pm 0,1\%$ erreichen ($\Delta\nu_0 \approx \pm 20$ MHz), bei den Harmonischen ein entsprechendes Vielfaches davon. Betrachtet man z. B. die Wellenlänge $\lambda = 2$ mm, so resultiert bei feststehendem Gitter aus der angegebenen Frequenzvariation auf dem Empfänger eine Versetzung des Strahlerbildes um 0,25 mm, was bei einer Empfängerbreite von etwa 6 mm einen unwesentlichen Betrag darstellt. Dieses Verfahren ist geeignet für die in der Mikrowellenspektroskopie üblichen Untersuchungen von Gasspektren mit Linienbreiten der Größenordnung 1 MHz. Auch bei diesem Verfahren wird die Strahlung zusätzlich intensitätsmoduliert mit einer gegen die Sweep-Frequenz großen Frequenz. Auf letztere ist der Meßverstärker abgestimmt. Nach Gleichrichtung erhält man ein Signal, dessen Höhe und zugehörige Strahlungsfrequenz mit der Reflektorspannung variiert.

Als Strahlungsempfänger finden sowohl Golay-Zelle als auch Kristalldetektor Anwendung. Der Kristalldetektor erwies sich bei etwa 1,5 mm als der Golay-Zelle gleichwertig und nach längeren Wellen hin überlegen. Bei Verwendung von Modulationsfrequenzen größer 20 Hz kommt wegen seiner Trägheitsfreiheit praktisch nur der Kristalldetektor in Frage.

Herrn Professor Dr. M. CZERNY danken wir für seinen ständigen fördernden Rat und die großzügige Überlassung von experimentellen Mitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zum Bau des Spektrometers. Weiterhin gilt unser Dank der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn N. NINGLER für die ausgezeichnete Arbeit bei der schwierigen Ausführung des Gerätes.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Dispersionsmessungen an NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge

Von

L. GENZEL, H. HAPP und R. WEBER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Oktober 1958)

Für die Substanzen NaCl, KCl und KBr wurde zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge die Durchlässigkeit an planparallelen Platten gemessen und daraus der Verlauf der Absorptionskoeffizienten ermittelt. Die von CZERNY angegebene Dispersionsformel für NaCl wurde durch ein zusätzliches Ultrarotglied erweitert, so daß mit ihr der gesamte Dispersionsverlauf des Absorptionskoeffizienten zwischen 30 μ und 3 mm, insbesondere das auf der langwelligen Seite des Reststrahlen-Hauptmaximums bei 120 μ auftretende Nebenmaximum, dargestellt werden kann.

Der Verlauf der optischen Konstanten bei den Alkalihalogenid-Kristallen im mittleren und fernen Ultrarot ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden¹⁻¹². Charakteristisch für den Absorptionsverlauf dieser Substanzen ist das Auftreten des sog. Reststrahlen-Hauptmaximums und eines Nebenmaximums auf der kurzwelligen Seite davon. Weniger vollständig bekannt ist der Absorptionsverlauf oberhalb 200 μ . Vorliegende Untersuchung hatte den Zweck, für die Substanzen NaCl, KCl und KBr das Absorptionsverhalten oberhalb 200 μ zu untersuchen. Mit Hilfe eines in einer vorhergehenden Arbeit beschriebenen Gitterspektrometers¹³ wurde für diese Substanzen die Durchlässigkeit bei Zimmertemperatur im Bereich von 0,3 bis 3 mm gemessen und daraus der Absorptionskoeffizient bestimmt.

Unterhalb 1 mm Wellenlänge diente als Strahler eine Hg-Lampe vom Typ UV-Standard, die ein kontinuierliches Spektrum emittiert,

¹ CZERNY, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930).

² BARNES, R.B., u. M. CZERNY: Z. Physik **72**, 447 (1931).

³ BARNES, R.B.: Z. Physik **75**, 723 (1932).

⁴ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **85**, 269 (1933).

⁵ MENTZEL, A.: Z. Physik **88**, 178 (1934).

⁶ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **90**, 457 (1934).

⁷ CARTWRIGHT, C.H.: Z. Physik **90**, 480 (1934).

⁸ KOCH, B.: Ann. Physik **33**, 335 (1938).

⁹ McCUBBIN jr. T.K., u. W.M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 537 (1950).

¹⁰ KLIER, M., u. L. GENZEL: Z. Physik **144**, 25 (1956).

¹¹ CALIFANO, S., u. M. CZERNY: Z. Physik **150**, 1 (1958).

¹² KLIER, M.: Z. Physik **150**, 49 (1958).

¹³ GENZEL, L., H. HAPP u. R. WEBER: Z. Physik **154**, 1 (1959).

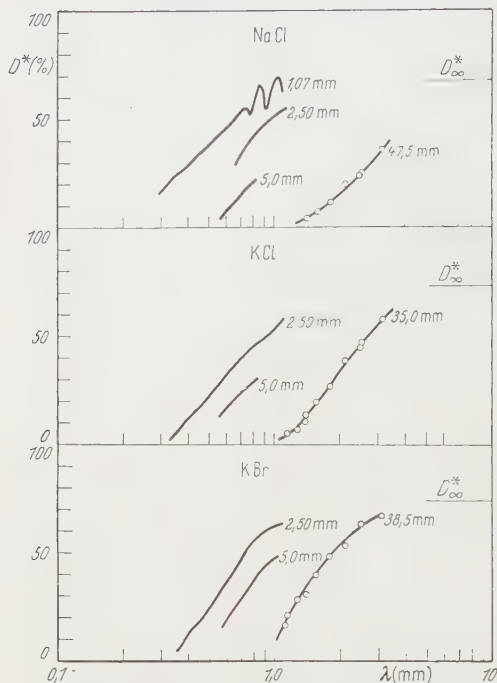
oberhalb 1 mm ein Mikrowellenstrahler mit diskretem Spektrum. Letzterer besteht aus einem von einem 12 mm-Klystron gesteuerten Kristalldioden-Vervielfacher¹⁴. Im Bereich zwischen 1 und 4 mm ergeben sich damit entsprechend den einzelnen Harmonischen der Klystronfrequenz Meßpunkte bei

etwa 1,09; 1,16; 1,28; 1,40; 1,60; 1,80; 2,10; 2,50 und 3,20 mm. Als Empfänger wurde eine Golay-Zelle mit einer Empfängerfläche von $\frac{1}{8}$ " \varnothing benutzt.

Für die Messungen standen uns die Substanzen in Form von Platten verschiedener Dicke zur Verfügung. Sie wurden in die Ebene des Austrittsspalt des Spektrometers gestellt und von dem gesamten Strahlungsband durchsetzt.

Fig. 1 zeigt die Durchlässigkeiten der einzelnen Proben. D^* ist hier definiert als die Durchlässigkeit unter Einschluß aller Reflexionsverluste, also als das Verhältnis der nachgewiesenen Strahlungsleistungen mit und ohne Probe im Strahlengang. D_∞^* bedeutet dieses Verhältnis

Fig. 1. Durchlässigkeiten von NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge. Die Parameter bedeuten die Plattendicken



bei verschwindender Absorption und vernachlässigten Mehrfachinterferenzen, also

$$D_\infty^* = (1 - R)^2 \quad \text{mit} \quad R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (1)$$

Die Durchlässigkeit D^* läßt sich bei planparallelen Platten unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen und Phasensprüngen und bei senkrechter Incidenz der Strahlung aus der Absorptionskonstanten k und dem Brechungsindex n berechnen. Man erhält eine Beziehung¹

$$D^* = f(D, R, n, k) \quad \text{wobei} \quad D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}} \quad (2)$$

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

¹⁴ KING, W.C., u. W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 407 (1954).

D bedeutet darin die Durchlässigkeit bei verschwindender Reflexion, d ist die Plattendicke. Diese Beziehung ist auch noch bei Strahlungsbündeln geringer Öffnung mit hinreichender Genauigkeit anwendbar. In unserem Meßbereich ist bei den untersuchten Substanzen n praktisch konstant und gleich der Wurzel aus der statischen Dielektrizitätskonstanten. Die Größenordnungen von n und k sind so, daß $R \cdot D \ll 1$ ist; in diesem Fall läßt sich obige Beziehung vereinfacht darstellen durch den Ausdruck

$$k = \frac{1}{4\pi} \times \left. \begin{aligned} &\frac{1}{\lambda} \\ &\times \ln \frac{\left(1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right)}{D^*} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

welcher Mehrfachreflexionen innerhalb der Platten vernachlässigt. Fig. 2 zeigt die damit errechneten Resultate. Danach fällt k bei allen Substanzen zwischen 0,3 und 3 mm nach langen Wellen hin stark ab. Es fällt auf, daß die Werte für NaCl, KCl und KBr in dieser Reihenfolge untereinander liegen, obwohl die Reststrahlen-Hauptmaxima in dieser Reihenfolge nach längeren Wellen rücken. In der Frequenzskala ist bei NaCl und KCl der Anstieg von k recht gut proportional der Frequenz ν , bei KBr dagegen etwas stärker (vgl. die später folgende Diskussion).

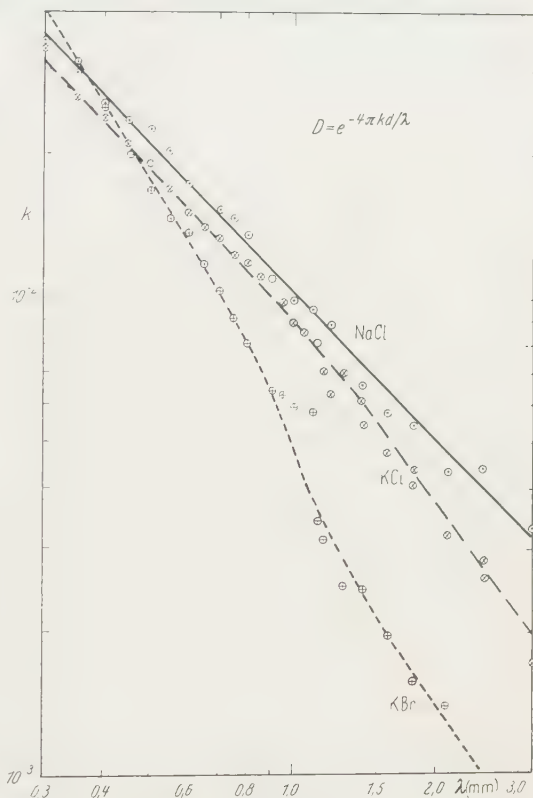


Fig. 2. Verlauf des Absorptionskoeffizienten k von NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge

In Fig. 3 ist für NaCl der gesamte Absorptionsverlauf oberhalb 20μ und der Verlauf des Brechungsindexes oberhalb $2,5 \mu$ dargestellt, soweit er jetzt unter Einschluß unserer Messungen bekannt ist. Bereits die Untersuchungen von CZERNY und CARTWRIGHT im Gebiet um 100μ ließen auf ein langwelliges Nebenmaximum schließen. Die Vervollständigung der Messungen zeigt, daß oberhalb 200μ keine weitere

Anomalie mehr auftritt und daß das Nebenmaximum etwa bei 120μ liegt.

CZERNY hat bei NaCl für das Gebiet zwischen 30 und 100μ eine Dispersionsformel angegeben¹, welche die dortigen Meßresultate gut wiedergibt. Er benutzte dabei zur Anpassung neben drei UV-Gliedern noch zwei UR-Glieder. Wir haben versucht, durch Hinzufügen eines

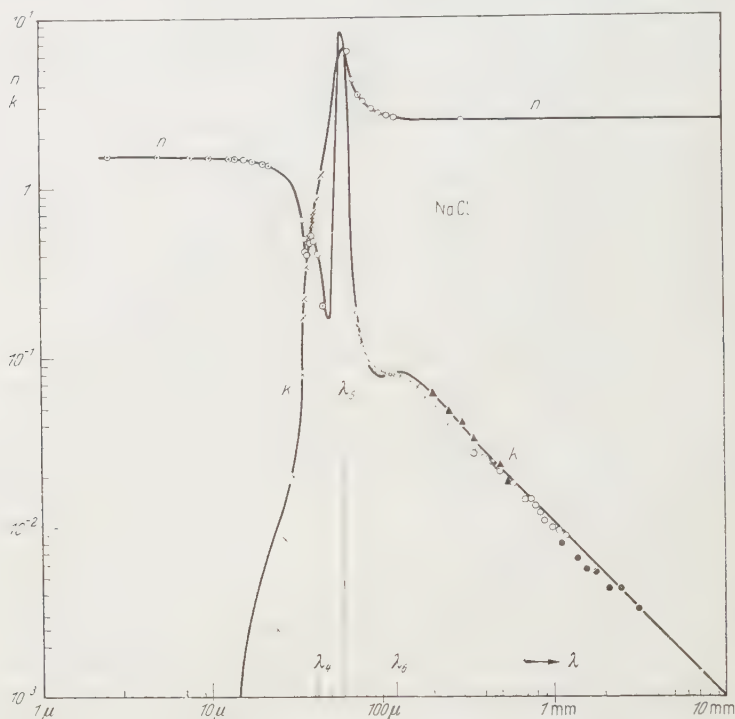


Fig 3. Dispersionsverlauf von n (2μ bis 3 mm) und k (15μ bis 3 mm) bei NaCl

weiteren UR-Gliedes den gesamten Absorptionsverlauf zwischen 30μ und 3 mm Wellenlänge darzustellen. Die Dispersionsbeziehungen haben die Form

$$n^2 - k^2 = q + \sum_i \frac{c_i(\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + b_i^2 \nu^2}, \quad (4)$$

$$2nk = \sum_i \frac{c_i b_i \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + b_i^2 \nu^2}. \quad (5)$$

Hierin durchläuft i die Zahlen 4, 5, 6 (UR-Glieder), während q die UV-Glieder enthält, die im UR-Bereich bereits konstant sind. Die ν_i bedeuten die Eigenfrequenzen, b_i und c_i bedeuten die Dämpfungskonstanten und die Oszillatorenstärken. Die Formeln wurden bis auf das Glied ν_6

mit den von CZERNY bestimmten Konstanten von uns unverändert übernommen.

Für die Bestimmung der Konstanten im Glied mit ν_6 setzten wir $\lambda_6 = 120 \mu$. c_6 und b_6 wurden bestimmt aus den experimentellen k -Werten bei 120μ und 3 mm . Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung aller in der erweiterten Dispersionsformel auftretenden Konstanten für NaCl.

Tabelle 1

i	UR-Glieder			
	$\lambda_i (\mu)$	$\nu_i (\text{Hz})$	b_i	c_i
4	61,1	$4,918 \cdot 10^{12}$	$1,840 \cdot 10^{11}$	$7,740 \cdot 10^{25}$
5	40,5	$7,407 \cdot 10^{12}$	$10,48 \cdot 10^{11}$	$0,4938 \cdot 10^{25}$
6	120	$2,493 \cdot 10^{12}$	$41,1 \cdot 10^{11}$	$0,2064 \cdot 10^{25}$

Die ausgezogene Kurve in Fig. 3 zeigt den damit berechneten Dispersionsverlauf. Die Meßwerte werden im allgemeinen recht gut dargestellt, wesentliche, bis jetzt noch ungeklärte Abweichungen treten nur unterhalb 30μ auf.

Gemäß dem Experiment findet man oberhalb 200μ (entsprechend $1,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$) einen linearen Verlauf von k mit ν . Auch dieses Verhalten gibt die Dispersionsformel richtig wieder, denn sie liefert für $\nu \ll \nu_6$

$$k = \frac{1}{2n_\infty} \nu \sum \frac{c_i b_i}{\nu_i^4} \approx \frac{1}{2n_\infty} \frac{c_6 b_6}{\nu_6^4} \cdot \nu, \quad (6)$$

$$n_\infty = \sqrt{q + \sum \frac{c_i}{\nu_i^2}} = \text{const} \quad (k \ll n). \quad (7)$$

Da die experimentellen Werte sich im Bereich zwischen 200μ und 3 mm Wellenlänge so verhalten, wie es die Dispersionsformel nach der letzten Eigenfrequenz verlangt, dürfte der Schluß gerechtfertigt sein, daß oberhalb 120μ mindestens kein wesentliches Nebenmaximum mehr liegt.

Während man theoretisch das Reststrahlenhauptmaximum auf Grund der Gittertheorie der Kristalle recht gut versteht, ist der Ursprung der Nebenmaxima trotz einiger theoretischer Ansätze noch wenig geklärt. BORN und BLACKMAN^{15,16} führen das Auftreten der Nebenmaxima auf die Anharmonizität der Gitterschwingungen zurück, während LAX und BURSTEIN¹⁷ als mögliche Ursache die Deformation der Ladungsverteilung der Ionen bei den Gitterschwingungen ins Auge fassen. BLACKMAN¹⁶ wertet unter anderem für NaCl seine Ergebnisse

¹⁵ BORN, M., u. M. BLACKMAN: Z. Physik **82**, 551 (1933).

¹⁶ BLACKMAN, M.: Z. Physik **86**, 421 (1933).

¹⁷ LAX, M., u. E. BURSTEIN: Phys. Rev. **97**, 39 (1955).

numerisch aus. Danach sollen sich die Lagen der Nebenmaxima durch Summen- und Differenzbildung zweier aus der Theorie folgender Frequenzen $\nu_a = 4,034 \cdot 10^{12}$ Hz und $\nu_b = 3,245 \cdot 10^{12}$ Hz ergeben:

$$\left. \begin{aligned} \nu_5 &= \nu_a + \nu_b \\ \nu_6 &= \nu_a - \nu_b \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Es ergibt sich $\nu_5 = 7,280 \cdot 10^{12}$ Hz und $\nu_6 = 0,788 \cdot 10^{12}$ Hz entsprechend $\lambda_5 = 41,1 \mu$, $\lambda_6 = 380 \mu$. Aus den Messungen würde sich dagegen unter Zugrundelegung obiger Beziehung umgekehrt für ν_a und ν_b ergeben: $\nu_a = 4,950 \cdot 10^{12}$ Hz, $\nu_b = 2,457 \cdot 10^{12}$ Hz. Es mag dabei für NaCl zufällig sein, daß gerade $\nu_a = \nu_4$ und $\nu_b = \nu_8$ wird, die Nebenmaxima also gleiche Frequenzabstände vom Hauptmaximum bei ν_4 haben.

Auch bei KCl zeigt die Gesamtheit der experimentellen Daten einen analogen Verlauf wie bei NaCl, insbesondere ein langwelliges Nebenmaximum, das bei etwa 130 bis 140 μ liegt. Für die Substanzen LiF¹², NaCl, KCl, deren Absorptionsverhalten über weite Bereiche jetzt gut bekannt ist, findet man übereinstimmend, daß einem gut ausgeprägten kurzwelligen Nebenmaximum auch ein ausgeprägtes langwelliges Nebenmaximum entspricht. Bei KBr findet man im kurzwelligen nur eine schwache Andeutung eines Nebenmaximums¹⁸. Der relativ starke Abfall von k entsprechend unseren Messungen legt die Vermutung nahe, daß auch auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums keine wesentliche Anomalie im Sinne eines weiteren Nebenmaximums besteht. Leider fehlen für diese Substanz noch Messungen im entscheidenden Gebiet um 100 μ , um diese Vermutung zu rechtfertigen. Außerdem dürften unsere k -Werte für KBr oberhalb 1 mm bereits mit größeren Fehlern behaftet sein, da dort k bereits so klein ist, daß selbst an den von uns benutzten dicken Platten deutlich Mehrfachinterferenzen auftreten, über deren Verlauf bei der punktwisen Messung in diesem Bereich nichts Hinreichendes auszusagen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. M. CZERNY, danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Die Optischen Werke Leitz, Wetzlar, unterstützten uns in dankenswerter Weise bei der Beschaffung der Kristallpräparate.

¹⁸ MUTH, H.: Diss. Frankfurt a. M. 1941.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Frequenzvervielfachung im Zentimeterwellengebiet durch Sekundärelektronen

Von

K. KREBS

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. August 1958)

Der bei einer Pendelvervielfachung (dynamischen Vervielfachung) von Sekundärelektronen auftretende Elektronenstrom wird einer Fourier-Analyse unterzogen; es ergibt sich ein so großer Gehalt an Oberwellen, daß die Pendelvervielfachung auch zur Frequenzvervielfachung im Zentimeterwellengebiet geeignet erscheint.

In zwei früheren Arbeiten^{1,2} wurden theoretische und experimentelle Ergebnisse über die „Pendelvervielfachung“ („dynamische Vervielfachung“) von Sekundärelektronen mitgeteilt. Das wesentliche dieses Effektes, der erstmalig von FARNSWORTH³ angegeben wurde, sei hier kurz an Hand der Fig. 1 wiederholt:

An den Begrenzungen eines hochfrequenten elektrischen Feldes \mathcal{E} , die einen Sekundäremissionsfaktor $\delta > 1$ haben mögen, werden durch irgendein anfänglich vorhandenes Elektron Sekundärelektronen ausgelöst. Diese können unter gewissen Bedingungen, die zwischen Amplitude U_0 , Kreisfrequenz ω , Feldlänge a und Startphase* bestehen müssen, auf die gegenüberliegende Elektrode treffen, wo sie wiederum Sekundärelektronen auslösen. Durch die fortgesetzte Wiederholung dieses Vorganges kann die Zahl der Sekundärelektronen bis zu einem durch irgendwelche Verluste bedingten Grenzwert steigen.

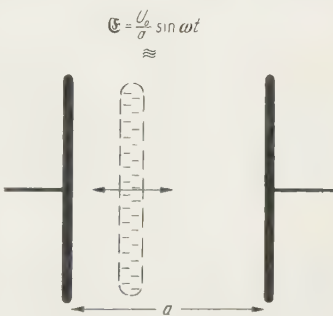


Fig. 1. Zur Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen

* Es ist zweckmäßig, in diesen Rechnungen statt der Zeit t stets die zugehörigen Phasen $\varphi = \omega t$ zu benutzen.

¹ KREBS, K., u. H. MEERBACH: Ann. Phys. **15**, 189 (1955).

² KREBS, K., u. H. MEERBACH: Ann. Phys. **18**, 146 (1956).

³ FARNSWORTH, P.T.: J. Franklin Inst. **2**, 411 (1934).

Charakteristisch für diesen Vorgang ist die Tatsache, daß die „pendelnde“ * Elektronenlawine im Laufe einiger Pendelungen eine „Phasenfokussierung“ erfährt; d. h.: die Ankunftsphase der Elektronenwolke an der einen Elektrode (die identisch mit der Startphase der ausgelösten Sekundärelektronen ist **), strebt im Laufe einiger Pendelungen einem bestimmten Wert φ_s zu, der sich aus den Betriebsbedingungen U_0 , ω , a und den Elektronendaten e , m sowie U_s (= Austrittsenergie der Sekundärelektronen) errechnen läßt. Wie die rechnerische Behandlung ergibt¹, ist φ_s diejenige Startphase, bei der — unter den gerade obwaltenden Betriebsbedingungen — der Übergang der Sekundärelektronenlawine von einer zur anderen Elektrode gerade eine halbe Periode dauert („phasenreiner Übergang“). Werden ω , a , e , m zu einer Größe

$$U^* \equiv \frac{m\omega^2 a^2}{e} \quad (\text{von der Dimension einer Spannung}) \quad (1)$$

oder in Zahlen

$$\equiv 2,02 \cdot 10^7 (a/\lambda)^2 \text{ Volt} \quad (\lambda = \text{Wellenlänge})$$

zusammengefaßt, und U_0 , U_s in Form der dimensionslosen Größen

$$\beta = \frac{U_0}{U^*} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{U_s}{U^*} \quad (3)$$

eingeführt, so ist jener Phasenfokus φ_s gegeben durch ***

$$\varphi_s = \arctg \frac{2}{\beta} - \arccos \frac{1}{\beta} \frac{(1 - \pi \sqrt{2\gamma})}{\sqrt{4 + \pi^2}} \quad (4)$$

liegt also in einem Bereich, der sich von $\arctg \frac{2}{\pi} = +32,5^\circ$ bis (je nach den Betriebsbedingungen β , γ) etwa -40° erstrecken kann. In Fig. 2 ist φ_s als Funktion von β mit γ als Parameter dargestellt. Nach den früher¹ behandelten Existenz- und Stabilitätsbedingungen der Pendelvervielfachung ist nur der ausgezogene, punktiert begrenzte Teil der Kurven von Bedeutung.

* Es sei klargestellt, daß mit diesem Ausdruck, der auch im weiteren der Kürze halber beibehalten wird, keine Identität der hin- und rücklaufenden Elektronen gemeint ist.

** Nach KENNETH G. MCKAY⁴ spielt sich der Auslösevorgang innerhalb eines Zeitraumes ab, der auch bei unseren Frequenzen immer noch klein gegenüber der Periodendauer ist.

*** Nach Gl. (20) in¹. Die rechnerische Behandlung mußte zur Vereinfachung von der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen absehen und sich auf eine einheitliche Austrittsenergie U_s beschränken.

⁴ KENNETH G. MCKAY: Advances in Electronics, S. 81. New York 1948.

Die zu erwartende Einheitlichkeit der Startphase sollte notwendigerweise auch eine einheitliche Auftreffenergie zur Folge haben. Natürlich wird man dies im Experiment nicht exakt erwarten dürfen. Die von der Theorie nicht berücksichtigte Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen, gegenseitige Abstoßung in der Elektronenwolke usw. werden der scharfen Ausbildung einer bestimmten Auftreffenergie entgegenwirken. Jedoch sollte sich zumindest eine Häufung der Auftreffenergien um einen bestimmten Wert herum ergeben. In der Tat ist dies — und

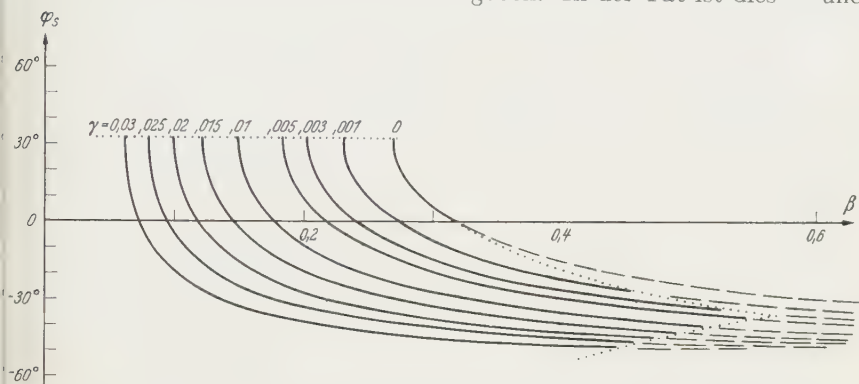


Fig. 2. Phasenfokus φ_s der Sekundärelektronen als Funktion der Hochfrequenzamplitude β und Austrittsenergie γ

damit auch im wesentlichen die zugrunde liegende Theorie — durch Messung der Auftreffenergien mit einer Gegenfeldmethode recht gut bestätigt worden². Eine solcher Messungen* ergab z.B. eine Häufigkeitsverteilung der Auftreffenergie mit einer Halbwertsbreite von nur etwa ± 20 eV um 265 eV herum.

Die starke Zusammendrängung einer solchen hin- und herpendelnden Elektronenlawine hat nun eine bemerkenswerte Konsequenz. Betrachtet man ihren Konvektionsstrom, so erkennt man: Die Lawine kommt geschlossen an einer Elektrode an, um dann ihre Bewegungsrichtung umzukehren. Dieser plötzliche Abfall muß einen großen Oberwellenreichtum des Konvektionsstromes zur Folge haben, was den Gedanken nahelegt, ihn zur Frequenzvervielfachung im Mikrowellengebiet zu benutzen.

Das Prinzip der Frequenzvervielfachung mit Hilfe stromverzerrender Elemente ist seit langem bekannt⁵. Es wird unter anderem immer dann angewandt, wenn Generatoren der nötigen hohen Frequenz nicht zur Verfügung stehen, wird also naturgemäß im Bereich der jeweils erreichbaren kürzesten Wellenlängen eine besondere Rolle spielen. Auf dem

* Siehe Abb. 10 in ².

⁵ VILBIG, F.: Lehrbuch der Hochfrequenztechnik, S. 275. Leipzig 1944.

Gebiet der Mikrowellen ist zu diesem Zweck der Kristalldetektor viel benutzt worden⁶⁻¹⁰.

So ist es z.B. BURRUS und GORDY¹¹ gelungen, mit einem Reflex-Klystron* von 12,3 mm Wellenlänge und Kristalldetektoren kleinster Dimensionen Messungen im Gebiet von $\lambda = 1,03$ bis 0,77 mm, also mit der 12. bis 16. Oberwelle durchzuführen.

Im folgenden möge nun mit Hilfe einer Fourier-Analyse der Oberwellengehalt eines (unter den obengenannten idealisierenden Voraussetzungen) pendelnden Konvektionsstromes berechnet und mit dem einer Diodengleichrichtung verglichen werden.

Die Konvektionsstromstärke i_k der Elektronenlawine ist durch ihre jeweilige im Phasenpunkt q herrschende Geschwindigkeit \dot{x} gegeben; diese ist nach Gl. (2) in¹ — wobei für φ_0 die fokussierte Startphase φ_s zu setzen ist —:

$$i_k = \text{const } \dot{x} = \text{const} \left[\frac{e U_0}{m \omega a} (\cos \varphi_s - \cos \varphi) + v_s \right] \quad (5)$$

oder, mit den obigen Abkürzungen (1), (2), (3) und mit $v_s = \sqrt{\frac{2eU_s}{m}}$:

$$i_k = \text{const} \left[\left(\cos \varphi_s - \cos \varphi \right) \pm \frac{\sqrt{2\gamma}}{\beta} \right] \quad \begin{array}{l} \varphi_s \leq \varphi \leq \varphi_s + \pi \\ \varphi_s + \pi \leq \varphi \leq \varphi_s + 2\pi \end{array} \quad (6)$$

Die oberen Zeichen gelten, wie vermerkt, bis zum Erreichen der gegenüberliegenden Elektrode im Phasenzeitpunkt $(\varphi_s + \pi)$. Von hier an, für den entgegengesetzt verlaufenden Übergang, ist die Startphase $(\varphi_s + \pi)$ der neu ausgelösten Sekundärelektronen einzusetzen und die entgegengesetzte Anfangsgeschwindigkeit $-v_s$. Der Verlauf (6) ist in Fig. 3a dargestellt: i_k besteht aus einem reinen cos-Anteil (Fig. 3b), dem sich nach jeder Halbperiode ein Sprung von + oder $-2 \left(\cos \varphi_s + \frac{\sqrt{2\gamma}}{\beta} \right)$ (Fig. 3c) überlagert. Die Zerlegung einer solchen rechteckförmigen Sprungfunktion ist bekannt; sie wurde schon von FOURIER selbst bei der Begründung seiner analytischen Methode durchgeführt¹². Unter

* Raytheon 2K33.

⁶ Mass. Inst. of Technology, Radiation Laboratories Series: Bd. 7, S. 23 u. 285; Bd. 11, S. 373. New York 1948.

⁷ BERINGER, R.: Phys. Rev. **70**, 53 (1946).

⁸ SMITH, A. G., W. GORDY, J. W. SIMMONS u. W. V. SMITH: Phys. Rev. **75**, 260 (1950).

⁹ GORDY, W.: Rev. Mod. Phys. **20**, 668 (1948).

¹⁰ Siehe auch die Monographie von H. C. TORREY u. CH. A. WHITMER: Crystal Rectifiers. New York 1948.

¹¹ BURRUS, CH. A., u. W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 897 (1954).

¹² FOURIER, J. B.: Théorie analytique de la chaleur, Kap. III.

Zugrundelegung folgender Definition (die Konstante sei im folgenden = 1 gesetzt):

$$\left. \begin{aligned} i_k &= -\cos \varphi + \left(\cos \varphi_s + \frac{\sqrt{2\gamma}}{\beta} \right) & \text{für } \varphi_s \leq \varphi \leq \varphi_s + \pi \\ &= -\cos \varphi - \left(\cos \varphi_s + \frac{\sqrt{2\gamma}}{\beta} \right) & \text{für } \varphi_s + \pi \leq \varphi \leq \varphi_s + 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\equiv a_0 + \sum a_n \cos n\varphi + \sum b_n \cdot \sin n\varphi$$

erhält man für die Koeffizienten a_n , b_n die in den ersten beiden Spalten der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Eine ganz entsprechende Rechnung wurde für die Frequenzvervielfachung durch eine Diodengleichrichtung durchgeführt. Der Gleichrichter sei dabei etwas idealisiert: in der einen Richtung möge völlige Sperrung herrschen. (Die sich erfahrungsgemäß überlagernde — bei modernen Dioden sehr geringe — lineare Leitfähigkeit würde sich auch nur auf die Grundfrequenz auswirken und sei deshalb vernachlässigt.) Für die Strom-Spannungscharakteristik $i=f(u)$ wird also angesetzt:

$$\left. \begin{aligned} i &= c \cdot u^\alpha \\ c &= 0 \quad \text{für } u < 0, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wobei α nicht — wie bei Kristalldetektoren vielfach üblich — auf 2 festgelegt sein möge.

Die Berechnung soll vielmehr, um die Auswirkung anderer Exponenten übersehen zu können, für verschiedene Werte α erfolgen. So auch für $\alpha = 1$, entsprechend einem idealen linearen Detektor, und für $\alpha = 3/2$, was etwa bei der Verwendung einer Glühdiode*, gemäß dem Schottkyschen $u^{3/2}$ -Gesetz, anzusetzen wäre. Für einen sin-förmigen Spannungsverlauf gelte also (Konstante wieder = 1 gesetzt)

$$\left. \begin{aligned} i &= \sin^\alpha \varphi & 0 \leq \varphi \leq \pi & \quad \alpha = 1, 3/2, 2, 3 \\ &= 0 & \pi \leq \varphi \leq 2\pi. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

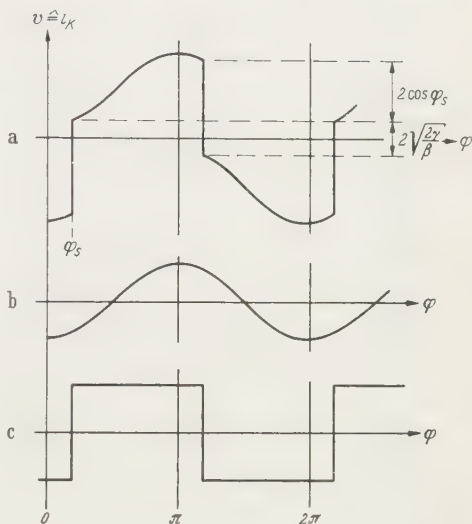


Fig. 3. Zur Fourier-Analyse des Sekundärelektronenstromes

* Derartige Dioden sind bis ins Dezimeterwellengebiet hinab entwickelt, zur Oberwellenanregung unseres Wissens allerdings noch nicht verwendet worden.

Tabelle 1. Koeffizienten der Fourier-Analyse von Elektronenpendelung und Diodegleichrichtung

n	Elektronenpendelung a_n b_n mit $C = \frac{4}{\pi} \left(\cos \varphi_s + \frac{1}{2} \gamma \right)$	Gleichrichtung $i \sim a\alpha$						3	
		$\alpha = 1$		$3/2$		2		a_n	b_n
0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
1	$-1 - C \sin \varphi_s$	$C \cdot \cos \varphi_s$	—	—	—	—	—	—	—
2	0	0	+ 0,500	0	+ 0,458	0	+ 0,250	0	+ 0,375
3	$-\frac{C}{3} \cdot \sin 3\varphi_s$	$\frac{C}{3} \cdot \cos 3\varphi_s$	- 0,212	0	- 0,239	0	- 0,250	- 0,255	0
4	0	0	0	0	- 0,051	0	0	0	- 0,125
5	$-\frac{C}{5} \cdot \sin 5\varphi_s$	$\frac{C}{5} \cdot \cos 5\varphi_s$	- 0,0425	0	- 0,0217	0	0	+ 0,0364	0
6	0	0	0	0	- 0,0117	0	0	0	0
7	$-\frac{C}{7} \cdot \sin 7\varphi_s$	$\frac{C}{7} \cdot \cos 7\varphi_s$	- 0,0182	0	- 0,0072	0	0	+ 0,0040	0
8	0	0	0	0	- 0,0048	0	0	0	0
9	$-\frac{C}{9} \cdot \sin 9\varphi_s$	$\frac{C}{9} \cdot \cos 9\varphi_s$	- 0,0101	0	- 0,0034	0	0	+ 0,0011	0
			0	0	- 0,0025	0	0	0	0

Unter Benutzung der gleichen Definitionen für die Koeffizienten a_n , b_n , wie in (7) erhält man die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Die bei der Rechnung auftretenden Integrale der Form $\int_0^\pi \sin^\alpha \varphi \cdot \sin n\varphi d\varphi$ und $\int_0^\pi \sin^\alpha \varphi \cdot \cos n\varphi d\varphi$ werden gelöst, indem $\sin n\varphi$ und $\cos n\varphi$ in eine Summe höherer Potenzen von $\sin \varphi$ verwandelt und die dann entstehenden Integrale durch Rekursionsformeln auf elementare oder numerisch bekannte Integrale zurückgeführt werden.

Zu einer vergleichenden Abschätzung des Oberfrequenzgehaltes bei der Elektronenpendelung und der Gleichrichtung sind in Fig. 4 die

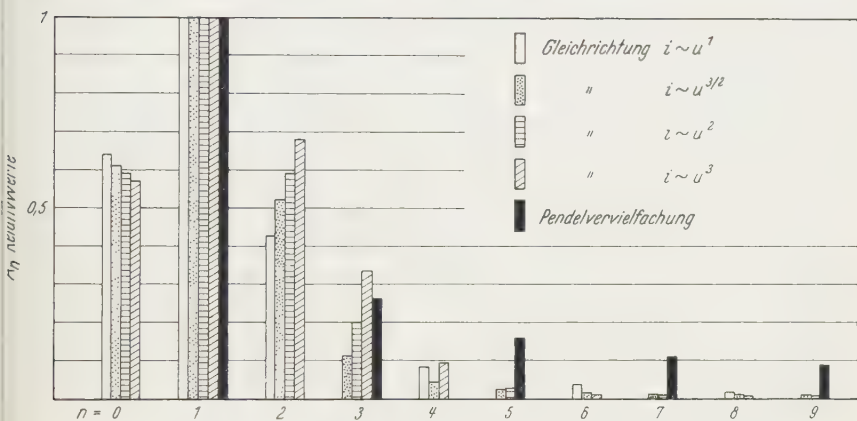


Fig. 4. Oberwellenamplituden bei Pendelvervielfachung und Gleichrichtungsmethoden

Amplituden $A_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$ auf gleiche Grundamplitude $A_1 = 1$ bezogen, graphisch zusammengestellt; für die Elektronenpendelung wurde dabei ein einfach berechenbarer Fall ($\varphi_s = 0$, $\gamma = 0$) benutzt. (Andere Werte würden kein wesentlich verschiedenes Ergebnis liefern.) Der Vergleich zeigt deutlich die stärkere Ausbildung der Oberfrequenzen bei der Elektronenpendelung; von der siebenten Ordnung an übertrifft sie die der Gleichrichtungsmethoden um mehr als eine Größenordnung. Die Annahme über den Exponenten α spielt dabei ersichtlich keine wesentliche Rolle.

Bezüglich der Leistungen, die bei den verschiedenen Methoden aufgewandt werden können — und somit auch wesentlich die Oberwellenanregung bestimmen —, dürfte die Pendelvervielfachung Vorteile bieten. Die maximale Leistungsaufnahme eines Kristalldetektors (Germaniumdiode oder dergl.) liegt bei einigen 10^{-2} W, und einer Glühkathodendiode sind bei der im cm-Wellen-Gebiet nötigen Kleindimensionierung auch nur Bruchteile von Watt zuzumuten.

Bei der Pendelvervielfachung entfallen solche durch Dimensionierung und Wärmeableitung bedingten Schwierigkeiten. Bei dem unkomplizierten Aufbau, der im wesentlichen nur aus den beiden Prallplatten besteht, ist die Leistungsaufnahme nicht kritisch begrenzt. Man wird sie durch Wahl geeigneter Prallflächen mit möglichst hoher Sekundärelektronen-Emission, und einen genügend leistungsstarken Generator vorausgesetzt, jedem Bedarf entsprechend heraufsetzen können.

Daß durch eine Pendelvervielfachung einem Hochfrequenzkreis ganz beträchtliche Leistungen entzogen werden können, ergaben frühere Messungen an Laufzeitröhren¹³. Dort zeigte sich, daß zwischen den Begrenzungen eines Hochfrequenzfeldes ($a = 2$ mm, $\lambda = 23$ cm, also $U^* \approx 1500$ V) bei Steigerung der Hochfrequenzamplitude auf etwa 300 V eine unerwünschte Pendelvervielfachung einsetzte, die die nutzbare Hochfrequenzleistung der Röhre um bis zu 12 W herabsetzen konnte. — Bei der plausiblen Annahme $U_s \approx 5$ eV, also $\gamma = 5/1500 = 0,003$, und mit $\beta \approx 300/1500 = 0,2$ wird der Einsatz dieser Pendelvervielfachung auch quantitativ gut von der Rechnung (Fig. 2) wiedergegeben.

Die Anregung von Oberwellen durch Elektronenbündel, die mittels der Grundwelle durch Laufzeiteffekte fokussiert werden und von einer besonderen Elektronenquelle geliefert werden müssen, ist bereits bekannt^{6, 14}. Über Versuche, auch die Pendelvervielfachung, die keines besonderen Aufbaus einer Elektronenquelle bedarf, zur Frequenzvervielfachung zu benutzen, soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

¹³ KREBS, K.: Z. angew. Phys. **2**, 400 (1950).

¹⁴ GUNDLACH, F.W.: Grundlagen der Höchsthochfrequenztechnik, S. 86. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer (1950).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Die Anregung von Hohlraumresonatoren durch Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen

Von

K. KREBS und H. v. VILLIEZ

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. August 1958)

Die in einem Höchstfrequenzfeld erzeugte pendelnde Sekundärelektronenlawine wird durch Löcher in der einen Feldbegrenzung in einen anschließenden, auf Oberfrequenzen abgestimmten Resonator geschickt. Auf Grund ihres — in einer früheren Arbeit berechneten — Gehaltes an Oberfrequenzen werden diese Resonatoren zu Schwingungen angeregt.

A. Aufgabenstellung

Ziel der hier beschriebenen Versuche war der experimentelle Nachweis, daß eine „Pendelvervielfachung“ von Sekundärelektronen harmo-

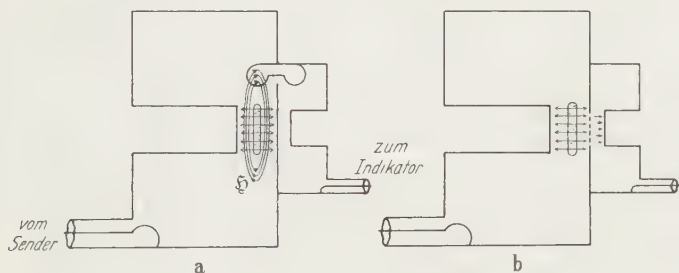


Fig. 1. Induktive (a) und kapazitive (b) Anregung von Oberwellen durch „Pendelektronen“

nische Oberfrequenzen in einem zweckmäßig angekoppelten und abgestimmten Resonator anregen kann, wie in einer vorangegangenen Arbeit¹ begründet wurde.

Die Ankopplung des Oberwellenresonators läßt sich grundsätzlich auf zwei Arten, induktiv oder kapazitiv durchführen, so wie es schematisch in Fig. 1 angedeutet ist. Im ersten Fall (a) würden durch die Einwirkung des Magnetfeldes des Konvektionsstromes die Oberfrequenzen zur Verfügung stehen, die eine Fourier-Analyse des Konvektionsstromes ergibt, d. h. die ungeraden harmonischen. Im zweiten Fall (b) würde durch

¹ KREBS, K.: Z. Physik 154, 19 (1959).

Öffnungen in der einen Feldbegrenzung ein Teil der jeweils auftreffenden Sekundärelektronen-Lawine in den Oberwellenresonator treten und diesen durch Influenz zu Schwingungen anfachten. Indem so die koppplungswirksame Konvektionsströmung auf ein bestimmtes Teilgebiet beschränkt wird, ändert sich naturgemäß auch das Amplitudenspektrum der harmonischen Oberwellen.

Bei Annahme einer idealen Phasenfokussierung der Elektronenlawine, d.h. also einer vollkommnen Zusammendrängung der Ladung in eine flache Scheibe, entstehen dann im Sekundärfeld rechteckförmige* Konvektionsstromimpulse von einer Dauer, die durch Feldlänge und Elektronengeschwindigkeit gegeben ist; sie möge den Bruchteil p der Periodendauer τ ausmachen. Dann ergibt bekanntlich die Fourier-Analyse dieser Rechteckimpulse für die Amplitude A_n der n -ten Oberwelle

$$A_n = \text{const} \cdot p \cdot \frac{\sin np\pi}{np\pi}.$$

Bei dieser Art der Kopplung treten also auch gerade Ordnungen von Oberwellen auf. Von $n=0$ ausgehend, nimmt dabei A_n (zuerst sehr langsam) ab und hat bei $n = 1/p$ eine erste Nullstelle bzw. wird für $n \approx 1/p$ sehr klein. —

Da im Experiment keine ideale Fokussierung zu erwarten ist, wird der Konvektionsstromimpuls im Sekundärfeld nicht rechteckförmig sein; auch wird man nicht mit Sicherheit damit rechnen dürfen, daß ein eventuell zu definierender effektiver Wert p_{eff} klein genug (gegen 1) ist, um ein Verschwinden von A_n innerhalb der ersten zehn Ordnungen auszuschließen. Deshalb, und da es sich hier nur darum handeln sollte, die prinzipielle Verwendbarkeit dieser Methode zur Frequenzvervielfachung nachzuprüfen, begnügten sich die Versuche vorerst damit, mit dem elektronischen Konvektionsstrom die zweite und dritte Oberwelle anzuregen.

B. Apparatur

Zur Erregung des Primär-Resonators diente ein Magnetron** (1389 MHz, $\lambda = 21,6$ cm) mit fester Frequenz und regelbarer Dauerstrichleistung bis zu 180 W. Über ein Koaxial-Kabel mit zwei Anpassungsstichleitungen wird der Resonator induktiv angeregt.

Fig. 2 zeigt das wesentliche seiner Konstruktion: Es ist ein kreiszylindrischer, mit einer axialen Kapazität belasteter Hohlraum, der aus

* Annähernd, wenn von der Rückwirkung des angefachten Feldes abgesehen wird.

** Sonderanfertigung der Deutschen Elektronik GmbH., Darmstadt.

zwei von dicken Messingwänden umschlossenen Hälften besteht, die schliffartig und fettgedichtet ineinandergepaßt sind. Die Einstellung

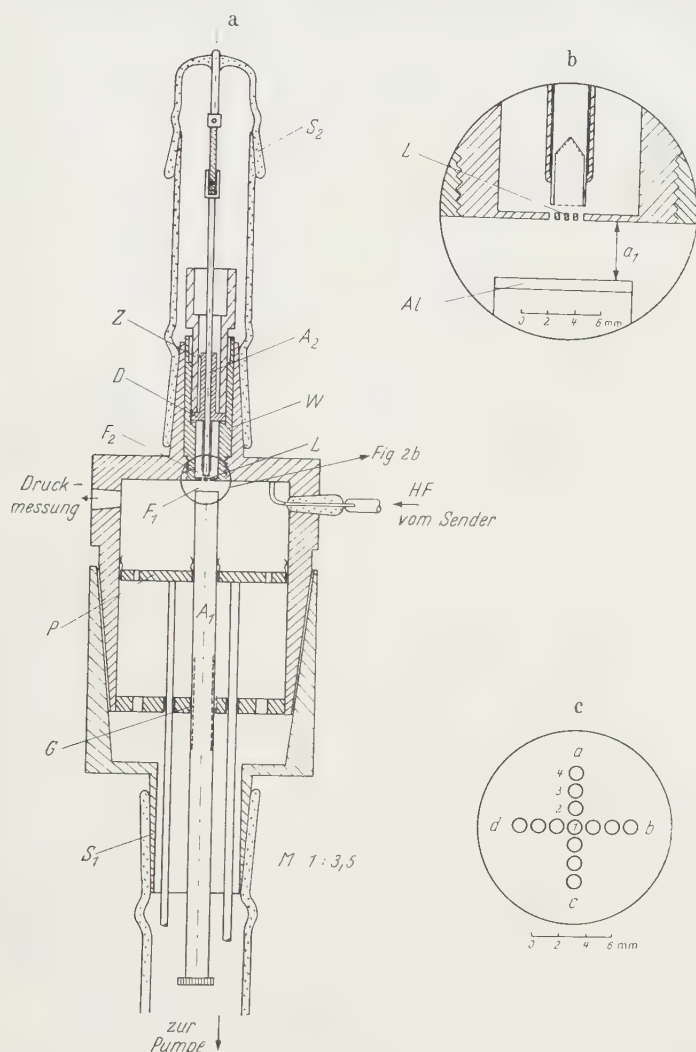


Fig. 2. a Aufbau des Grund- und Oberwellenresonators; b Elektronenstrecke und Auffangelektrode; c Lochplatte zur Ermittlung der Stromdichteverteilung

der Feldlänge a_1 erfolgt — bereits vor Ansetzen der von unten zugeführten Pumpleitung am Schliff S_1 — durch Drehung der durch ein Gewinde G führenden Achse A_1 . Die Abstimmung geschieht, indem die Drehung eines (nicht eingezeichneten) Schliffes über eine mechanische

Kopplung und Gewindeführung in eine Verschiebung der Abschlußplatte P übertragen wird. Das Ende von A_1 trägt zur Erhöhung der Sekundäremission einen Al-Belag. Der Schwingzustand des Resonators wird durch einen (nicht gezeichneten) aus Koppelschleife, Germaniumdiode und Galvanometer bestehenden Indikatorkreis angezeigt. Das im Resonator erzielte Vakuum von einigen 10^{-4} Torr, mit der freien Elektronenweglänge von > 10 cm, ist bei den vorliegenden räumlichen Dimensionen ausreichend.

Der oberhalb der Durchtrittslöcher anschließende Oberwellenresonator ist vom Typ einer kreiszylindrischen Lecher-Leitung, an deren offenen Ende F_2 , im elektrischen Feldstärkenmaximum, die Anregung durch die eintretenden Elektronenbündel stattfindet. Die den Hohlraum einschließenden Teile sind aus Silber. Die Deckplatte D wird durch den mit Außengewinde versehenen Zylinder Z fest auf die Kante der in flacher Konusform oben abgedrehten Innenwand W gepreßt. Die Lochplatte L ist auf einer Kreisfläche von 3,5 mm Durchmesser mit 14 Löchern von je 0,6 mm Durchmesser versehen und in den Teil W eingelötet. Die Abstimmung erfolgt ähnlich wie die des Primär-Resonators über den Schliff S_2 durch Drehen des Innenzylinders A_2 , der mit einem Feingewinde axial durch den Teil D hindurchläuft. Der Oberwellenresonator wurde in zwei Größen verwendet; sie waren so dimensioniert, daß die Wellenlängen bei 10,8 bzw. 7,2 cm lagen. Die durch Drehen von A_2 getätigte Feinabstimmung war mit Hilfe eines Meßsenders direkt in Wellenlängen geeicht. Als Indikator für die Erregung des Oberwellenresonators dient eine (nicht gezeichnete) durch D hindurchgeführte kleine Koppelschleife mit anschließender Germaniumdiode, deren Richtstrom an einem außen befindlichen Galvanometer abgelesen wird.

Um die Auslösung störender Sekundärelektronen im Feld F_2 zu verhindern, ist das untere Ende von A_2 als Auffangelektrode so ausgebildet, wie in der Nebenfigur 2b dargestellt: Der Mittelleiter ist bis zu einer Tiefe von 5 mm auf eine Wandstärke von etwa 0,2 mm aufgebohrt und die Höhlung nach Berußen (zur Verminderung der Sekundärelektronenauslösung) durch eine am Rande aufgelötete Kupferdrahtgaze abgeschlossen.

C. Messungen

Von den mannigfachen Vorversuchen sei erwähnt die Bestimmung der Dichteverteilung der pendelnden Sekundärelektronen-Lawine über den Querschnitt des Primärfeldes F_1 . Sie ergab sich aus der Abhängigkeit des in F_2 eintretenden Elektronenstroms von der Zahl und Lage der Durchtrittslöcher.

Zu diesem Ziel wurde der Oberwellenresonator durch ein Teil ersetzt, das statt des Mittelleiters A_2 nur eine Auffangelektrode zum Nach-

weis des auftretenden Elektronenstromes enthielt und dessen Lochplatte statt der 14 Löcher von 0,6 mm Durchmesser 13 Löcher von 1 mm Durchmesser in der durch Fig. 2c dargestellten Anordnung besaß. Die Lochplatte war anfänglich auf der dem Felde F_1 zugekehrten Seite mit einer Al-Folie überzogen. Jeweils nach Durchstoßen der Löcher 1, 2a,

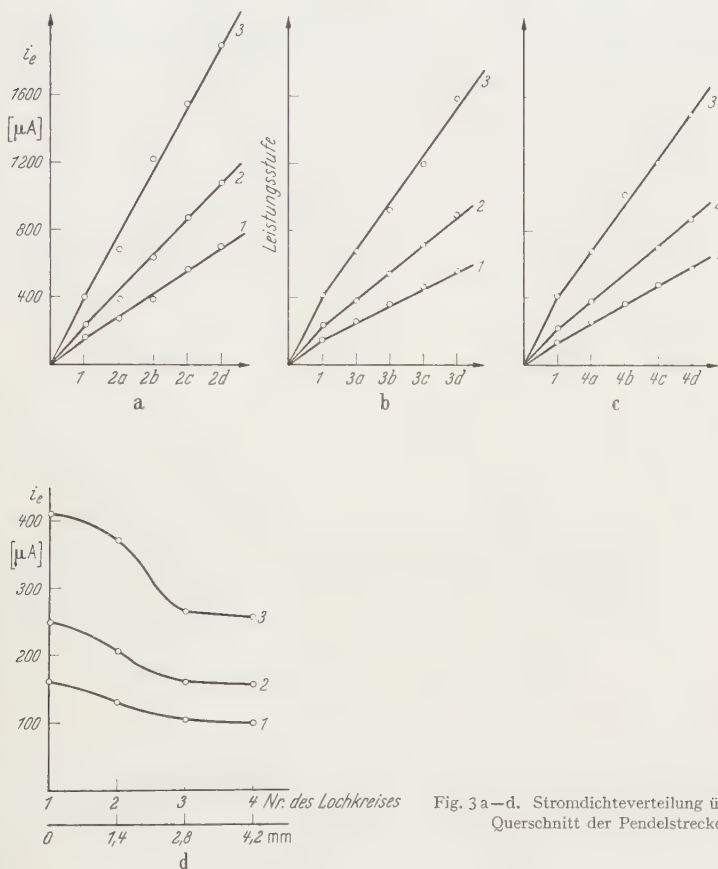


Fig. 3 a—d. Stromdichteverteilung über den Querschnitt der Pendelstrecke

b, c, d wurde sodann der — durch die pendelnde Sekundärelektronen-Lawine bedingte — Elektronenstrom bei den verschiedenen, reproduzierbar einzustellenden Leistungsstufen des Generators gemessen. Das gleiche wurde dann nach Aufziehen einer jeweils neuen Al-Folie mit den Lochreihen 1, 3a, b, c, d und 1, 4a, b, c, d wiederholt. Die Ergebnisse sind in den Fig. 3a, b, c wiedergegeben. Aus dem Anstieg des Stromes mit der Hinzunahme der äußeren Löcher a, b, c, d wurde die Stromdichte auf den verschiedenen Peripherien relativ zu der des Mittelloches ermittelt und in Fig. 3d dargestellt. Der zum Rande hin sich zeigende

Abfall ist zu erwarten, da die Elektronenverluste, die letzten Endes die Ausbildung der Pendellawine begrenzen, vorwiegend durch Abwandern aus den Randzonen des Feldes entstehen dürften; auch sind infolge der dortigen Feldinhomogenität die theoretischen Existenzbedingungen der Pendelvervielfachung sicher nicht mehr ganz erfüllt.

Der eigentliche Nachweis der Oberwellenanregung ist in Fig. 4a dargestellt. Hier ist der Indikatorstrom I_0 des Oberwellenresonators — bei konstant gehaltenem Betrieb des Primär-Resonators — aufgetragen in

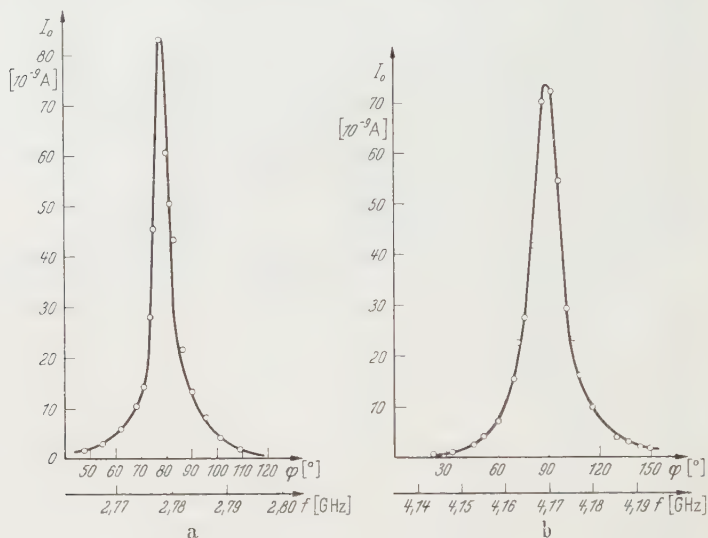


Fig. 4. Resonanzkurven der zweiten (a) und dritten (b) Oberwelle bei Anregung durch „Pendelelektronen“

Abhängigkeit von einer Skala, die die Drehung und damit Verschiebung des Innenleiters A_2 bezeichnet und die am ausgebauten Oberwellenresonator mit einem Meßsender* (durch kapazitive Ankopplung durch eines der Durchtrittslöcher hindurch) in GHz geeicht wurde. Bei der Primärfrequenz von 1,389 GHz ($\lambda = 21,60$ cm) bestätigt das bei 2,778 GHz ($\lambda = 10,80$ cm) liegende Maximum, daß es sich um die Anregung der zweiten Oberwelle handelt. Zur Kontrolle wurde eine Resonanzkurve durch Anregung mit dem Meßsender aufgenommen, die praktisch dieselbe Güte von $Q=930$ ergab.

Daß der gefundene Effekt der Oberwellenanregung wirklich auf Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen beruht, beweisen zwingend zwei weitere Experimente: Eine Verschlechterung des Vakuums

* Siemens, Rel. 3 W 513 und 513a.

auf 10^{-3} bis 10^{-2} Torr genügt, um die Oberwellenanregung zu unterdrücken (verständlich, da die Pendelvervielfachung bei den kürzeren freien Weglängen nicht mehr bestehen kann); ferner konnte das Feld eines starken Magneten, der von außen in die Nähe der Pendelstrecke gebracht wurde, die Oberwellenanregung völlig unterbinden, was ebenfalls auf den elektronischen Ursprung der Anregung hinweist: eine etwa durch elektrischen Felddurchgriff verursachte Anregung dürfte durch ein Magnetfeld nicht beeinflußt werden.

In Fig. 4b ist schließlich das Ergebnis ganz entsprechender Messungen zur Anregung der dritten Oberwelle wiedergegeben. Daß die aus der Figur ablesbare Güte von $Q=550$ erheblich unter der des Resonators der zweiten Oberwelle liegt, ist erklärlich: Auch die Theorie liefert für Resonatoren dieser Bauart kleinere Gütewerte bei Verkleinerung der Längsdimension.

From the Physics Department, Delhi University

Concentration Quenching of Fluorescence in Solutions

By

K. D. CHAUDHURI*

With 6 Figures in the text

(Eingegangen am 15. September 1958)

The paper describes the result of the measurements of the intensity and polarisation of fluorescence of dyestuffs in solution and their conductivities at different concentrations. From the nature of the variation of the intensity, polarisation and conductivity with concentration it has been suggested that the quenching of fluorescence of dyes in solution is due to the collision of the second kind.

Introduction

Two different theories are generally put forward to explain concentration quenching of fluorescence in solutions. Both are supported by some experimental evidence but neither is sufficient to explain all observed facts. WAWILOW¹ and F. PERRIN² were the first to apply the hypothesis of the collision of the second kind to these quenching processes, assuming that because of some resonance phenomenon the effective cross-sections were particularly large for interactions between molecules of the same kind. LEVSHIN^{3,4}, RABINOWITCH⁵ and others on the other hand hold the view that the decrease in fluorescence yield with increasing concentration is due to the formation of associated molecules. In view of the conflicting theories on the concentration quenching of fluorescence in solution, the present investigations have been carried out.

The mean life of the fluorescing molecules in the excited state has a direct bearing on quenching. WAWILOW⁶, SVESNIKOFF⁷, MITRA⁸ and

* On leave.

¹ WAWILOW, S.I.: Z. Physik **53**, 665 (1929).

² PERRIN, F.: C. R. Acad. Sci., Paris **192**, 1727 (1931).

³ LEVSHIN, W.L.: Z. Physik **43**, 230 (1927).

⁴ LEVSHIN, W.L.: Acta Phys. Chim. USSR. **1**, 685 (1934).

⁵ RABINOWITCH, E., and L.F. EPSTEIN: Amer. Chem. Soc. J. **63**, 69 (1941).

⁶ WAWILOW, S.I., and J.M. FRANK: Z. Physik **69**, 100 (1931).

⁷ SVESNIKOFF, B.: Acta Phys. Chim. USSR. **3**, 257 (1935); **4**, 453 (1936); **7**, 755 (1937).

⁸ MITRA, S.M.: Ind. J. Phys. **13**, 349 (1939).

others have determined the average life period of the fluorescing molecules from measurements on polarisation. It has been found that the average life period is practically independent of viscosity, temperature and wavelength but depends markedly on concentration. According to the theory of quenching due to the collision of the second kind developed by FRANK and WAWILOW⁶ and SVESNIKOFF⁷ the life period is related to the intensity of the fluorescent light and to the concentration of the dyestuff. An extension of this theory by PERRIN's relation for polarisation connects the life period with polarisation. It follows, therefore, that the intensity, polarisation and the average life period of the fluorescent light are all dependent on concentration. The polarisation of the fluorescent light has, therefore, been measured at different concentration. The intensities of the fluorescent light have been measured by SEN GUPTA⁹ and the results of measurement are taken to interpret our results.

It has already been mentioned that the decrease in fluorescence yield may be due to the formation of associated molecules. To test this the conductivity of the dyestuffs has been measured at different concentrations and the formation of associated molecules has been confirmed. The paper attempts at finding a satisfactory explanation of the change of intensity and polarisation and the formation of associated molecules with concentration.

Polarised Fluorescence of Dyestuffs in solution. The problem of the kinetics of quenching has been examined by FRANK, WAWILOW and SVESNIKOV. By taking into account the Brownian movement and the properties of the medium and the collision of the second kind, FRANK and WAWILOW arrived at the following form:

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega N c} \left[1 + \frac{\tau_0 N c k T z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2} \right] \quad (1)$$

where $\frac{L_0}{L}$ is the ratio of unquenched to quenched fluorescence, ω is the volume of the sphere of action, r its radius, z is the ratio of effective to kinetic collisional distances $\left(z = \frac{r + \sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)$, σ_1 and σ_2 are the radii of the dye molecule and the added molecule, c is the concentration of the latter (quencher) in gm/C.cm; N is the Avogadro number, τ_0 is the natural life of the fluorescent molecule in the absence of collisions, T the absolute temperature and η the viscosity of the quencher. It has been shown that when Nc is somewhat small, the quenching formula takes the form

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{\tau_0 N c k T z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2} + \omega N c. \quad (2)$$

⁹ SEN GUPTA, P.K.: J. Ind. Chem. Soc. **15**, 263 (1938).

In this case $\frac{L_0}{L}$ is a linear function of c in agreement with experiment, provided the kinetic sphere and the effective sphere of the collision of the second kind are not very different. Deviations from WAWILOW's formula, however, occur at higher concentrations. It follows from (1) when σ_1 and σ_2 are the same that

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega N c} \left[1 + \frac{4}{3} \frac{\tau_0 N c k T z_1}{\eta} \right]. \quad (3)$$

Now, according to WAWILOW's theory

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\tau}{\tau_0} e^{-\omega N c}$$

where τ is the life period in the presence of the collision or

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\tau_0}{\tau} e^{\omega N c}. \quad (4)$$

Therefore, it follows from (3) and (4) that

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \frac{2}{3} \frac{\tau_0 N c k T z_1}{\eta} \quad (5)$$

where

$$z_1 = \frac{r + \sigma}{\sigma}$$

or

$$\tau = \frac{3\eta\tau_0}{3\eta + 2\tau_0 N c k T z_1}. \quad (6)$$

The life period is, therefore, dependent on η , T , c and z_1 . It has been shown⁸ on experiments on polarisation that τ is practically independent of temperature and viscosity provided they are not very large and depends markedly on concentration. If we limit our observations to those cases where T and η are not very large and are kept constant, we can neglect the dependence of τ on temperature and viscosity and can find out its dependence on c and z_1 only. It follows from (6) that when c increases τ diminishes provided z_1 either remains constant or increases at the same time. Now, z_1 should either remain constant or assume greater values because, the radius of the effective sphere of the collision of the second kind either remains constant or possibly increases with concentration because of some resonance phenomenon. This means that the life period will be shortened with increase in concentration. According to PERRIN¹⁰ the life period is connected with the degree of polarisation by the following formula

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{k T}{v \eta} \quad (7)$$

where p_0 is the limiting polarisation which can be treated as an empirical constant and v is the volume of the kinetic sphere $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Substituting the

¹⁰ PERRIN, F.: Fluorescence decrec elementaire d'émission lum. Paris: Hermann 1931.

value of τ from (6) we get

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} - \frac{3\eta\tau_0}{3\eta + 2\tau_0 N c k T z_1}. \quad (8)$$

Now, keeping T and η constant, it is easily seen that p is dependent on c and z_1 . It follows from what has been said earlier that with increase in c , $1/p$ decreases i.e. p increases. The polarisation of the fluorescence of the dyestuffs in solution has, therefore, been measured to find its exact dependence on concentration.

Experimental Arrangement

The experimental arrangement adopted in the present investigation is the usual Cornu method. Light from mercury rendered monochromatic with the help of suitable filters was focussed by a lens on a fused quartz cell containing the fluorescent solution. The fluorescent solution was excited with unpolarised light in view of the fact that the intensity with polarised excitation is extremely feeble when the concentration is low. The partial polarisation of the transverse fluorescent light was measured in the usual way with a double image prism and a nicol. The percentage of polarisation with polarised excitation can be calculated from the observed data by using the following formula:

$$p_{\text{pol}} = \frac{2p_{\text{unpol}}}{1 + \frac{p_{\text{unpol}}}{100}}.$$

It should be noted that since there is some amount of scattered light always mixed up with fluorescent light and since scattered light is also partially polarised, correction has to be applied for scattering. Suppose the direction of vibration of the incident light i.e. the direction of the electric vector, its direction of propagation and the direction of observation form the x , y , and z axes respectively of a rectangular coordinate system. Let r_{fs} be the ratio of the intensities of the y and x components of vibration for the total secondary radiation including both fluorescence and scattering and r_s be the value of this ratio for scattering alone. Also let R be the ratio of the total intensity of fluorescence in the transverse direction to the total intensity of scattering along the same direction. It can be shown that the value of the ratio of the y and x components for fluorescence alone is given by

$$r_f = \frac{r_{fs} R(1 + r_s) + r_s(1 + r_{fs})}{R(1 + r_s) + (1 + r_{fs})}.$$

The percentage of polarisation of fluorescence p is then evidently given by

$$p = \frac{1 - r_f}{1 + r_f} \times 100$$

$$= \frac{1 - \tan^2 \theta}{1 + \tan^2 \theta} \times 100$$

where ϑ gives the orientation of the nicol with respect to y axis when the intensities of the two halves are equalised. The value of p is therefore easily calculated from the observed value of r_{fs} when R and r_s

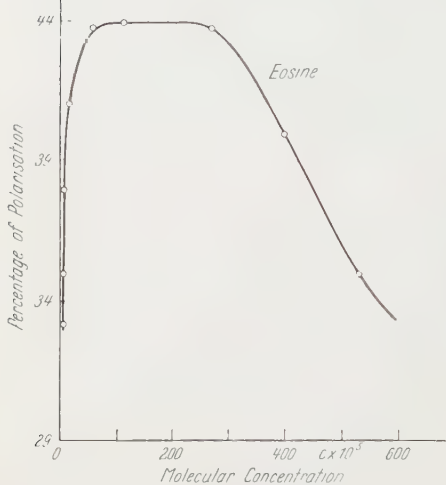


Fig. 1. The variation of the percentage of polarisation of the fluorescence of Eosine with molecular concentration

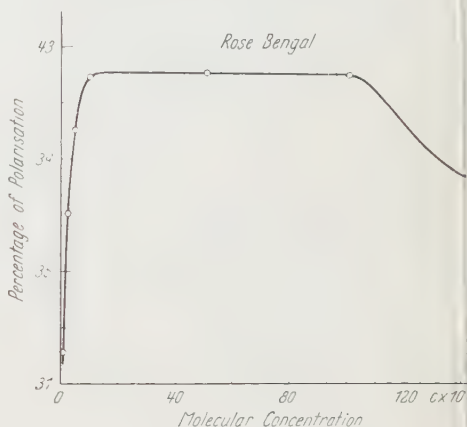


Fig. 2. The variation of the percentage of polarisation of the fluorescence of Rose Bengal with molecular concentration

are known. It is to be noted that since R is usually large, the correction for scattering is small and may be neglected in many cases. It is further

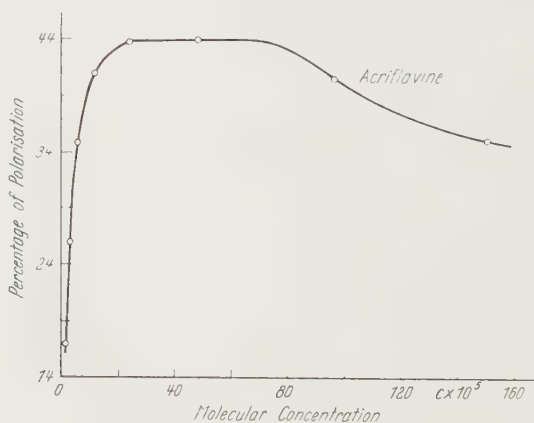


Fig. 3. The variation of the percentage of polarisation of the fluorescence of Acriflavine with molecular concentration

pointed out that the values of polarisation obtained by this method can be taken to be approximately correct since it depends on visual observation of the intensities of the component vibrations. The results of the measurements are given in the accompanying graphs.

It will be seen from the graphs that in all the cases the polarisation increases with concentration, reaches a maximum and remains constant over a certain range, and with further increase in concentration it diminishes and tends to vanish at very high concentrations. MITRA⁸ has observed a decrease in the value of polarisation with concentration which agrees in the present case with the decrease of polarisation with concentration after the maximum has been reached. The increase in the value of polarisation with concentration agrees with PERRIN's theory provided the concentration is low. The theory, however, appears to fail to account for the constant maximum value of polarisation and the subsequent diminution of the polarisation with further increase in concentration.

Conductivity of the Dyestuffs in solution. It is a well known fact that the equivalent conductivity of an electrolyte generally increases with dilution and tends to a limiting value at infinite dilution. It was pointed out by MCBAIN¹¹ that the equivalent conductivity of an electrolyte would be increased by the aggregation of ions of one kind to form ionic micelles and the remarkable increase of equivalent conductivity with increasing concentration has been attributed to association of solute molecules. ROBINSON¹² and his co-workers determined the change of equivalent conductivity with concentration of some of the rigorously purified dyestuffs. The equivalent conductivities of dyes in solution when plotted against square root of concentration do not give linear relations and the departure of the conductivity curve from the perfect straight line can only be explained on the assumption that ionic micelles are formed with increase in concentration. It, therefore, follows that the measurement of the conductivity of dyes throws considerable light on the mechanism of micelle formation. The conductivities of dyes have, therefore, been measured at different concentrations. The results of the measurements have already been published¹³. The accompanying graphs show the results of some of the measurements.

It appears from the graphs that the molecular conductivities of dyestuffs in aqueous solution do not have linear relation with square root of concentration. The conductivity curves obtained are similar in nature to those obtained by HOWELL and ROBINSON¹⁴. The anionic network postulated by them offers a satisfactory explanation of the departure from linear relations. It will be seen that in most of the cases the fall in conductivity is extremely rapid and is followed by a region where the conductivity either rises to maximum or remains practically

¹¹ MCBAIN, J. W.: *Trans. Faraday Soc.* **9**, 99 (1913).

¹² ROBINSON, C., and J. L. MOILLIET: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **143**, 630 (1934).

¹³ CHAUDHURI, K. D., and D. R. DAS GUPTA: *Ind. J. Phys.* **26**, 67 (1952).

¹⁴ HOWELL, O. R., and H. G. B. ROBINSON: *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **155**, 386 (1936).

constant. At the point where the range of rapid fall in conductivity is succeeded by one where the conductivity either rises to maximum or

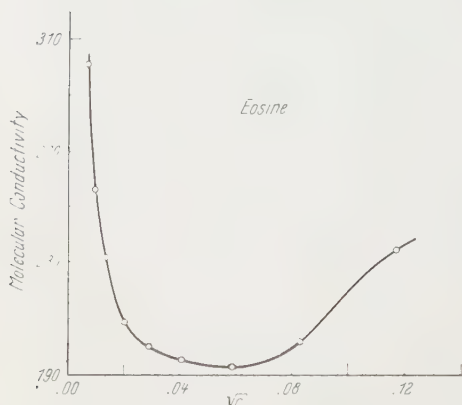


Fig. 4. The variation of the molecular conductivity of Eosine with square root of molecular concentration

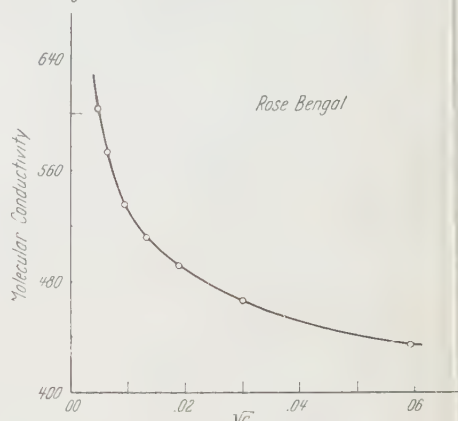


Fig. 5. The variation of the molecular conductivity of Rose Bengal with square root of molecular concentration

remains comparatively constant the network falls into micelle formation. It is, therefore, possible to find the concentration at which micelle formation starts. Beyond this critical concentration the increase in

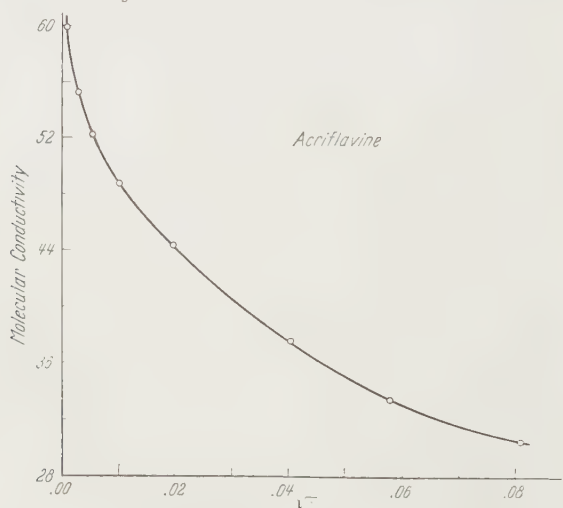


Fig. 6. The variation of the molecular conductivity of Acriflavine with square root of molecular concentration

conductivity is due to aggregation of ions, because, it follows from STOKES' law that the mobility of ionic aggregate is greater than that of the component ions moving individually. In some cases the conductivity does not increase but remains comparatively constant over this

range. This is due to the adsorption of cations by the ionic micelles which reduces the conductivity of the aggregate. Over this range, therefore, where the adsorption effect is considerable the increase in conductivity due to aggregation of ions is opposed by the adsorption of the cation and as a result the conductivity remains comparatively constant over this range. It is interesting to note that the concentration at which micelle formation starts is of the same order of magnitude as the concentration at which polarisation begins to attain its maximum value. This can be seen from the following table where the concentrations are calculated from the graphs:

Table 1

Dyestuff in solution	Range of molecular concentration at which there is evidence of micelle formation	Range of molecular concentration at which polarisation attains its maximum value and is subsequently reduced
Eosine	$(9-277) 10^{-4}$	$(6-53) 10^{-4}$
Rose Bengal	$(8-351) 10^{-5}$	$(1-15) 10^{-5}$
Acridlavine	$(30-656) 10^{-5}$	$(25-149) 10^{-5}$

Intensity of the Fluorescent light. The fluorescent intensities in the visible region were measured by a König-Marten spectrophotometer by SEN GUPTA⁹. The results are shown in the accompanying tables.

Table 2

<i>Acridlavine</i>						
Molecular Conc C	M	M	M	M	M	M
	500	1,000	2,000	4,000	8,000	16,000
Fluorescence yield	0.19	0.25	0.28	0.35	0.38	0.38

Table 3

<i>Eosine</i>						
Molecular Conc C	M	M	M	M	M	M
	500	1,000	2,000	4,000	10,000	20,000
Fluorescence yield	0.15	0.246	0.383	0.58	0.67	0.68

It will be seen from the tables that the maximum fluorescence yield corresponds approximately to 1×10^{-4} M in the case of Eosine, and to 12×10^{-5} M in the case of Acridlavine.

Discussion of the Results

It appears from the graphs that the concentration at which micelle formation starts is of the same order of magnitude as that at which polarisation begins to attain its maximum value and the fluorescence

yield is maximum. With further increase in concentration beyond the critical value the conductivity either rises to a maximum or remains comparatively constant. It will be seen that polarisation is also fairly constant over a certain range of this region and it diminishes afterwards with concentration. Now, it follows from the conductivity curve that when concentration exceeds the critical value more and more ions fall into micelle formation with increase in concentration. It is therefore, evident that with increase in concentration in this range the number of fluorescent molecules does not increase to the same extent. As a result the true concentration of the fluorescent molecules is less than the actual concentration of the dye. Now, according to the theory of the collision of the second kind it follows from (8) that polarisation is directly dependent on concentration. The constant maximum value of the polarisation over a certain range suggests, therefore, that the true concentration of the fluorescent dye must have remained constant in that region. This is quite possible since more and more ions fall into micelle formation with increase in actual concentration of the dye and the number of fluorescent molecules may remain more or less constant over this range. If the concentration is further increased polarisation decreases which means that the number of fluorescent molecules must have been reduced and the true concentration has diminished. This can be seen directly from the observations on fluorescence yield. While the range at which fluorescence yield is maximum agrees approximately with the range at which polarisation is also maximum, the disagreement cannot be considered to be too serious in view of the fact that polarisation cannot be measured too accurately in our experiment and the samples examined are different from those taken by SEN GUPTA. This decrease in the true value of concentration accounts on the basis of PERRIN'S theory for the subsequent decrease in polarisation. It might be reasonably argued why the excited molecules are not deactivated in a collision of the second kind with the associated molecules. It has been suggested that these collisions can be conceived as a quantum mechanical resonance phenomena and if the colliding molecules are alike the proximity of the energy levels facilitates the transfer in a collision. In other words the excited molecules will be easily deactivated in a collision of the second kind with the unexcited molecules of the same kind. This explains why the probability of the excited molecules being deactivated due to the presence of nonfluorescent associated molecules is usually very small. It is, therefore, concluded that the theory of the collision of the second kind qualitatively explains the quenching in its true sense throughout the whole range of observations.

Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore

Theory of the influence of optical activity on Raman effect in crystals

By

V. CHANDRASEKHARAN

(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

The theory of the "banding" of Raman lines observed in optically active crystals has been fully worked for the different classes of Raman lines. In the case of cubic crystals the Raman lines belonging to E and F classes can exhibit "normal" "reverse" or any intermediate type of banding depending on the crystal orientation, and further the perfection of the banding can vary for E lines. The crystal axes and the sign of optical activity of a cubic crystal can be deduced from Raman effect studies.

1. Introduction

In two earlier papers, the author demonstrated experimentally how the optical activity itself—usually a disturbing factor could be used to verify the selection rules for Raman effect in quartz¹ and in sodium chlorate² for incident plane-polarised light (λ 2537). Due to the optical activity, the azimuth Φ of the incident electric vector with reference to the plane of scattering undergoes a continuous rotation as the light traverses the crystal. Hence, in the spectrogram of the light scattered in the transverse direction both the Brillouin components and the Raman lines exhibit, in general, a banded structure. The banding is defined as "normal" when the intensity of scattering is maximum for incident electric vector perpendicular to the plane of scattering and minimum when the incident electric vector is parallel to it. If the reverse is true, the banding is termed as "reverse". Normal and reverse banding are completely out of phase. Perfect banding is one in which the minimum is of zero-intensity; while no banding corresponds to the fluctuations being washed out. All the types of banding were observed. In the case of sodium chlorate more than one orientation of the crystal with reference to the directions of incidence and of observation had to be studied and this was possible as there was no linear birefringence to mask the constant rotatory power. The nature of certain Raman lines changes from "normal" to "reverse" and vice versa. From the nature of the banding it was possible to unequivocally classify the various Raman lines of quartz into A and E classes and the Raman

¹ CHANDRASEKHARAN, V.: Proc. Ind. Acad. Sci. **28**, 409 (1948).

² CHANDRASEKHARAN, V.: Proc. Ind. Acad. Sci. **32**, 374 (1950).

lines of sodium chlorate into A , E and F classes. In the present investigation, the author has worked out the exact theory of the banding and the results obtained therefrom are set out in the present paper.

2. Selection rules and theory of bands in quartz and sodium chlorate

a) Selection rules. The selection rules for Raman lines, given by PLACZEK³ and by COUTURE and MATHIEU^{4,5} in compact tensor notation, express the number of independent observations that completely determine the relative intensity and state of polarisation of the scattered light (a) for any crystal orientation with reference to the directions of incidence and of observation and (b) for any state of polarisation of the incident light. According to these rules the Raman lines for cubic crystals fall into 3 classes, A (totally symmetric) E (doubly degenerate with respect to the 3 fold axes) and F (triply degenerate with respect to three 2-fold axes).

Let OX , OY , and OZ forming a right handed co-ordinate system be respectively the directions of incidence, of observation and of the normal to the plane of scattering. The axes, ou , ov , ow are fixed in the crystal, the axis ow being parallel to OX . Let the angles made by the incident electric vector \vec{E} at some reference point in crystal and by OY with the axis ou be denoted Θ and ψ respectively. Hence, the angle made by the electric vector with plane of scattering is $\Phi = \Theta - \psi$. For a certain setting of the crystal, ψ is constant. But on account of the optical activity of the crystal, Θ and hence Φ changes continuously for different points in the crystal so that $\psi = \Theta - \Phi$ remains the same and this change of Φ is the cause of the banded structure of the Raman lines and also of the Brillouin components. But we shall also consider the effect of the following operations (1) rotating the analysing nicol (or the equivalent translation of the crystal along OX) so that Θ and Φ at a particular point varies while ψ is constant and (2) rotating the crystal about OX so that ψ and thereby Φ at a point is varied while $\Phi = \Theta - \psi$ at a point is left invariant. We proceed to give the theory of the bands and effects of operations (1) and (2).

b) Quartz. For the point group D_3 to which quartz belongs only two main types of possible oscillations are A and E . The tensor characterising the former class of Raman lines is given by

$$[T]_A = \begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon' \end{vmatrix} \quad (1)$$

³ PLACZEK, G.: Handbuch der Radiologie, Vol. VI, 2, p. 205. 1934.

⁴ COUTURE, L., and J.P. MATHIEU: Ann. de Phys. **12**, 521 (1948).

⁵ COUTURE, L., and J.P. MATHIEU: Ann. de Phys. **11**, 50 (1947).

referred to the crystal axes. For light incident along the optic axis ow the incident electric vector \vec{E} is in the plane ouv . Since the tensor is symmetric in this plane, all directions in it are equivalent. The moment \vec{M} induced by \vec{E} is given by

$$\vec{M} = [T]_A \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (2)$$

where \vec{M} is of constant magnitude and parallel to \vec{E} . If the observation is transverse to the optic axis then the component of \vec{M} normal to oy determines the scattered intensity given by

$$I = \epsilon^2 \sin^2 \Phi. \quad (3)$$

This is a maximum when $\Phi_m = 90^\circ$ and minimum when $\Phi_n = 0$ and the minimum is of zero intensity. Hence the banding for symmetric Raman lines is normal, perfect and usual ($\sin^2 \Phi$) type like the Brillouin components. If the operation (2) is performed the banding should stay put in the same place as I is independent of ψ .

In the case of doubly degenerate lines there are three sub-groups $E_1, E_2, E_3^{5,6}$. These are characterised by two tensors each. Since E_3 is characterised by the most general tensors

$$[T]_1 = \begin{vmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 \\ \epsilon_2 - \epsilon_1 & \epsilon_4 & \\ \epsilon_3 & \epsilon_4 & 0 \end{vmatrix}, \quad [T]_2 = \begin{vmatrix} \epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_4 & & \\ -\epsilon_1 - \epsilon_2 & \epsilon_3 & \\ -\epsilon_4 & \epsilon_3 & 0 \end{vmatrix} \quad (4)$$

it is enough to consider it, the other two sub-groups being regarded as particular cases of it.

For E_1 class

$$\epsilon_3 = \epsilon_4 = 0. \quad (5)$$

For E_2 class

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0. \quad (6)$$

The components of the electric vector \vec{E} are

$$E_u = \cos \Theta, \quad E_v = \sin \Theta, \quad E_w = 0. \quad (7)$$

Hence from (4) and (7) the components of the induced moments \vec{M}_1 and \vec{M}_2 are given by

$$\left. \begin{aligned} M_u^1 &= \epsilon_1 \cos \Theta + \epsilon_2 \sin \Theta & M_u^2 &= \epsilon_2 \cos \Theta - \epsilon_1 \sin \Theta \\ M_v^1 &= \epsilon_2 \cos \Theta - \epsilon_1 \sin \Theta & M_v^2 &= -\epsilon_1 \cos \Theta - \epsilon_2 \sin \Theta \\ M_w^1 &= \epsilon_3 \cos \Theta + \epsilon_4 \sin \Theta & M_w^2 &= -\epsilon_4 \cos \Theta + \epsilon_3 \sin \Theta. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

The intensity of the light scattered along OY is the sum of the squares of the components perpendicular to OY of the induced moments \vec{M}_1 and \vec{M}_2 . Since the phases of each of the vibrations 1 and 2, of which E_3 is made up, is arbitrary, the above procedure is justified for the time average of the scattered intensity. Hence, the intensity of the component with its electric vector parallel to ow is obtained using Equation (8) as

$$\left. \begin{aligned} IH &= (M_w^1 \sin 90)^2 + (M_w^2 \sin 90)^2 \\ &= \epsilon_3^2 + \epsilon_4^2. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hence, it is independent of Θ and ψ .

The component normal to the plane of scattering XOY is given by

$$IV = I_{\psi}^1 + I_{\psi}^2 \quad (10)$$

where

$$\left. \begin{aligned} I_{\psi}^1 &= [M_u^1(-\sin \psi) + M_v^1 \cos \psi]^2 \\ &= [-\epsilon_1 \cos \Theta \sin \psi - \epsilon_1 \sin \Theta \cos \psi - \epsilon_2 \sin \Theta \sin \psi + \epsilon_2 \cos \Theta \cos \psi]^2 \\ &= [-\epsilon_1 \sin(\Theta + \psi) + \epsilon_2 \cos(\Theta + \psi)]^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

and

$$I_{\psi}^2 = [-\epsilon_1 \cos(\Theta + \psi) - \epsilon_2 \sin(\Theta + \psi)]^2. \quad (12)$$

Thus,

$$IV = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2. \quad (13)$$

This is also independent of Θ and ψ . Therefore,

$$I - IV - IH = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 - \epsilon_3^2 - \epsilon_4^2. \quad (14)$$

The total scattered intensity is also independent of Θ and ψ . As the incident light vector rotates with the advance of the beam into the crystal, the intensity of the light scattered transversely should, therefore, remain constant. Hence the fluctuations in intensity in the spectrum of the light scattered should disappear for Raman lines coming under the degenerate classes E_1 , E_2 and E_3 . This is true for all azimuths of observation. This prediction has been beautifully confirmed¹.

c) Theory for cubic crystals. Now we come to the fascinating class of crystals—namely optically active cubic crystals. For all crystal classes of cubic symmetry, the selection rules show that there are three types of oscillation A , E and F that are active in Raman effect. In the case of the totally symmetric class, the tensor is given by

$$[T]_A = \epsilon_A \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Since this tensor has spherical symmetry, the moment induced is always parallel to the incident electric vector. Hence irrespective of orientation of the crystal, the maxima and minima of the light scattered transversely should occur respectively when the incident vector is perpendicular and parallel to the direction of observation. Thus, if one turns the crystal about the incident direction the bands would always remain stationary.

The triply degenerate class of oscillations F are characterised by the following tensors with respect to the three orthogonal cubic axes ou , ov and ow

$$[T]_F^1 = \epsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad [T]_F^2 = \epsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad [T]_F^3 = \epsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (16)$$

The intensity of the scattered light (or its polarisation characteristic) must be obtained, as already stated, by calculating the intensity contribution due to each of the individual oscillations and then adding them up.

Let us take the specific case of light incident along one of the cubic axes ou of the crystal. Then the incident electric vector is in the cubic plane uov of the crystal. Let it make an angle Θ with respect to ou in the plane uov . Then as before the components of the electric vector are

$$E_u = \cos \Theta; \quad E_v = \sin \Theta; \quad E_w = 0. \quad (17)$$

Then the moments induced due to the various oscillations are given by

$$\left. \begin{aligned} M_u^1 &= M_v^1 = 0, & M_w^1 &= \sin \Theta \\ M_u^2 &= M_v^2 = 0, & M_w^2 &= \cos \Theta \\ M_u^3 &= \sin \Theta, & M_v^3 &= \cos \Theta, & M_w^3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Hence, if OY makes an angle of ψ with ou , the intensity of the component with its electric vector parallel to the plane scattering is given by

$$IH = (M_w^1)^2 + (M_w^2)^2 + (M_w^3)^2 = \sin^2 \Theta + \cos^2 \Theta + 0 = 1. \quad (19)$$

The component IV perpendicular to the plane of scattering XOY is then given by

$$\left. \begin{aligned} IV &= \sum_1^3 [M_u^1 (-\sin \psi) + (M_v^1 \cos \psi)]^2 \\ &= 0 + 0 (-\sin \Theta \sin \psi + \cos \Theta \cos \psi)^2 \\ &= \cos^2 (\Theta + \psi). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

The total intensity

$$I = IH + IV = 1 + \cos^2 (\Theta + \psi) = 1 + \cos^2 (\Phi + 2\psi). \quad (21)$$

Always,

$$I_{\max} = 2 \text{ when } \Theta_m = -\psi \quad \text{or} \quad (180 - \psi); \quad \Phi_m = \Theta_m - \psi = -2\psi, \quad (22)$$

$$I_{\min} = 1 \text{ when } \Theta_n = (90 - \psi) \quad \text{or} \quad (-90 - \psi); \quad \Phi_n = \Theta_n - \psi = 90 - 2\psi. \quad (23)$$

Also

$$I_{\Theta \pm 180} = I_{\Theta}. \quad (24)$$

Thus the Raman lines belonging to F class show banding and the band width corresponds to a rotation of 180° of the incident electric vector as the sense of the electric vector is unimportant. Also the variations in intensity are determined by the ratio

$$(\rho_u)_{\text{real}} = I_{\min}/I_{\max} = \frac{1}{2}. \quad (25)$$

This ratio may be called the true depolarisation. It is a measure of the clarity of the bands and is independent of ψ . So the clarity of the bands is invariant of the azimuth of observation in the cubic plane and is always imperfect (see column 3, Table 1, later). The positions of maximum and minimum of intensity are given by (22) and (23).

When $\psi = 0$, $\Theta_m = 0$, $\Phi_m = 0$ and $\Theta_n = 90^\circ$, $\Phi_n = 90^\circ$. That is when the azimuth of observation is along the cubic axis the banding is "reverse" (c.f. Reference 2, Table 1, case 1).

When $\psi = 45^\circ$, $\Theta_m = -45^\circ$, $\Phi_m = -90^\circ$ and $\Theta_n = 45^\circ$, $\Phi_n = 0$. The banding is "normal" (c.f. Reference 2, Table 1, case 2a).

But the most interesting case is when $\psi = 22\frac{1}{2}^\circ$. Then $\Theta_m = -22\frac{1}{2}^\circ$, $\Phi_m = -45^\circ$ and $\Theta_n = 67\frac{1}{2}^\circ$, $\Phi_n = 45^\circ$, i.e., when observed along $22\frac{1}{2}^\circ$

to the cubic axis, the intensity would be a maximum when the electric vector is at -45° to the direction of observation and minimum when it is at $+45^\circ$ to it. *The banding is thus out of phase from the "normal" banding by -90°* (for a right handed crystal or 90° for left handed crystal). Also when $\Phi=0$, or $\Phi=90^\circ$ the intensity is from (21) $1 + \cos^2 45 = 1 + \cos^2 35 = 3/2$. That is, when the electric vector is parallel or perpendicular to the direction of observation the intensity is the same. The ratio of intensity at these two points $(\rho_u)' = 1$.

For an arbitrary ψ , $\Theta_m = -\psi$ and $\Phi_m = -2\psi$ *the banding is out of phase from the "normal" banding by $-2(90 - 2\psi) = 4\psi - 180$ and this can assume any value by altering ψ* . If ψ is varied continuously by rotating the crystal about the incident direction $OX = ow$ (operation 1) the maxima of intensity would shift and the bands for the Raman lines belonging to the class F would appear to travel along OX . Suppose Θ increases as the incident light travels in the direction of incidence and so the crystal is left handed. Then if the crystal is rotated clockwise for an observer looking at the source of light ψ would increase. Now the position of maximum of the intensity of the scattered light occurs at $\Phi_m = \Theta_m - \psi = -2\psi$. *Hence the bands would appear to travel backwards in a direction opposite to that of the incident light in the case of a left handed crystal. Vice versa*, for a right handed crystal the bands would appear to travel in the direction of incidence. When ψ changes through 90° , the intensity at a particular point of observation undergoes a complete cycle of changes and the bands would travel a complete band length and this is easily understood since we are rotating the crystal about a 4-fold axis of symmetry (as far Raman lines are concerned cubic crystals of all classes are equivalent to possessing a 4-fold axis parallel to the cubic axis). But the foregoing operation (1) is different from rotating the polarising nicol (operation 2). In that case Θ at a particular point and hence Φ varies and consequently the intensity of the scattered light varies. Irrespective of the class, A , E or F of the Raman lines and the Brillouin components would appear to travel simultaneously and in the same direction without any variation of the phase of the banding. In the above cases the clarity of the banding is independent of ψ . We proceed to show that this is not true for Raman lines belonging to class E .

These Raman lines are characterised by two tensor

$$[T]_1 = \epsilon_E \begin{vmatrix} (-1 - \sqrt{3}e) & 0 & 0 \\ 0 & (-1 + \sqrt{3}e) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \quad [T]_2 = \epsilon_E \begin{vmatrix} (-e + \sqrt{3}) & 0 & 0 \\ 0 & (-e - \sqrt{3}) & 0 \\ 0 & 0 & 2e \end{vmatrix} \quad (26)$$

where ϵ_E and e are arbitrary numbers.

If

$$E_u = \cos \Theta, \quad E_v = \sin \Theta, \quad E_w = 0, \quad (27)$$

$$M_u^1 = (-1 - \sqrt{3}e) \cos \Theta, \quad M_v^1 = (-1 + \sqrt{3}e) \sin \Theta, \quad M_w^1 = 0, \quad (28)$$

$$M_u^2 = (-e + \sqrt{3}) \cos \Theta, \quad M_v^2 = (-e - \sqrt{3}) \sin \Theta, \quad M_w^2 = 0, \quad (29)$$

$$IH = (M_w^1)^2 + (M_u^2)^2 = 0, \quad (30)$$

$$IV = \sum_1^2 [M_u^1 (-\sin \psi) + M_v^1 \cos \psi]^2 = I_1 + I_2, \quad (31)$$

$$\left. \begin{aligned} I_1 = \varepsilon_E^2 [(-1 - \sqrt{3}e) \cos \Theta (-\sin \psi) + (-1 + \sqrt{3}e) \sin \Theta \cos \psi]^2 \\ - \varepsilon_E^2 [\sin(\psi - \Theta) - \sqrt{3}e \sin(\Theta + \psi)]^2. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Similarly

$$I_2 = \varepsilon_E^2 [e \sin(\psi - \Theta) + \sqrt{3} \sin(\Theta + \psi)]^2. \quad (33)$$

Therefore,

$$\left. \begin{aligned} I = IV + IH = I_1 + I_2 = \varepsilon_E^2 (1 + e^2) [\sin^2(\psi - \Theta) + 3 \sin^2(\Theta + \psi)] \\ = \varepsilon_E^2 (1 + e^2) [\sin^2 \Phi + 3 \sin^2(\Phi + 2\psi)]. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Leaving out the constant factor $\varepsilon_E^2 (1 + e^2)$ we have

$$I = 2 - \frac{1}{2} \sqrt{10 + 6 \cos 4\psi} \cdot \cos(2\Phi + \delta) \quad (35)$$

where

$$\tan \delta = \frac{3 \sin 4\psi}{1 + 3 \cos 4\psi}. \quad (36)$$

Values of maxima and minima are given by

$$I_m = 2 + \frac{1}{2} \sqrt{10 + 6 \cos 4\psi} \quad \text{for} \quad \Phi_m = 90 - (\delta/2), \quad (37)$$

$$I_n = 2 - \frac{1}{2} \sqrt{10 + 6 \cos 4\psi} \quad \text{for} \quad \Phi_n = -\delta/2. \quad (38)$$

The consecutive maxima and minima are always separated by $\pm 90^\circ$. The positions Φ_m^E (column 4) and the values of maxima I_m (column 5) and of minima I_n (column 6) are given for a few values of ψ (column 1) in the following table 1.

Table 1. Phase and clarity of the banding for Raman lines of classes F and E

ψ	$\Phi_m^F = -2\psi$	I_m/I_n	$\Phi_m^E = 90 - \frac{\delta}{2}$	I_m	I_n	I_n/I_m	$2(\Phi_m^A - \Phi_m^F)$	$2(\Phi_m^A - \Phi_m^E)$	$2(\Phi_m^E - \Phi_m^F)$
0°	0	$\frac{1}{2}$	90°	4.00	0	0	-180°	0°	180°
10°	-20°	$\frac{1}{2}$	$74^\circ 51'$	3.91	0.09	0.02	-140°	$30^\circ 18'$	$189^\circ 42'$
$22^\circ 30'$	-45°	$\frac{1}{2}$	$54^\circ 13'$	3.58	0.42	0.12	-90°	$71^\circ 34'$	$198^\circ 26'$
$27^\circ 22'$	$-54^\circ 44'$	$\frac{1}{2}$	45°	3.41	0.59	0.17	$-70^\circ 32'$	90°	$199^\circ 28'$
45°	-90°	$\frac{1}{2}$	0	3.00	1.00	0.33	0	180°	180°
$62^\circ 38'$	$-125^\circ 16'$	$\frac{1}{2}$	-45°	3.41	0.59	0.17	$70^\circ 32'$	-90°	$160^\circ 32'$
$67^\circ 30'$	-135°	$\frac{1}{2}$	$-54^\circ 13'$	3.58	0.42	0.12	90°	$-71^\circ 34'$	$161^\circ 34'$
80°	-160°	$\frac{1}{2}$	$-74^\circ 51'$	3.91	0.09	0.02	140°	$-30^\circ 18'$	$170^\circ 18'$
90°	-180°	$\frac{1}{2}$	-90°	4.00	0	0	180°	0°	180°

Raman lines of class A are always normal and perfect: $\Phi_m^A = 90^\circ$ $I_n = 0$.

When $\psi=0$ the banding is "normal" since $\Phi_m=90^\circ$ and perfect since $(\varrho_u)_{\text{real}}=I_n/I_m$ is zero (Part II case 1). If $\psi=45^\circ$, the banding is "reverse" since $\Phi_m=0^\circ$ and imperfect since $(\varrho_u)_{\text{real}}=1/3$ (Reference 2, case 2a). *The clarity of the banding is thus a function of the azimuth of observation in the cubic plane* and is given in the Table 1, column 7. The reason is obvious by considering (34). For a given ψ the total intensity is made up of two periodic functions of Φ with amplitudes 1 and 3 but with the phase of one depending on ψ .

Thus if the banding for Raman lines belonging to class *E* are photographed for different azimuths ψ , the clarity of the bands would vary and this would demonstrate the presence of the two components of the oscillation *E*. Further for different ψ 's the phase of the banding of Raman lines of *E* class, $2(\Phi_m^A - \Phi_m^E)$ (column 9 of Table 1) can assume any value with respect to the permanent "normal" banding of class *A*, Raman lines. The difference between the phase of the banding for *E* and *F* classes can also vary from 160° to 200° as indicated in column (10). So they are not completely out of phase (180°) except when $\psi=0^\circ$ or 45° .

3. Discussion

The cause of above peculiar effects becomes at once clear if one remembers that during any one of the oscillations of class *E* or of class *F* the cubic symmetry of the crystal is no longer preserved unlike in the case of the symmetric oscillation *A*. So the crystal becomes birefringent during the oscillations with axes differing from the cubic axes, as happens when stresses are applied to the crystal in piezobirefringence studies. In the latter case, certain symmetry elements are destroyed. *Per contra*, in oscillations of *E* and *F* classes, there is more than one oscillation involved. The net effect is to preserve the cubic symmetry of the crystal, so that directions related by crystal symmetry (like say the cubic axes) are still equivalent for Raman effect. But all directions are not equivalent unlike in the case of Raman lines of *A* class. Thus by Raman effect studies i.e., purely optical studies, the crystal axes of a cubic crystal and if it is optically active, its sign can be determined without using, say, X-rays. The ratio I_n/I_m from (37) and (38) gives at once ψ .

In conclusion, I wish to thank Professor R. S. KRISHNAN for his kind interest and guidance which was always readily available.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Gesättigte Photoströme in hexagonalem Selen

Von

M. POLKE, G. STORCH und F. STÖCKMANN

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Oktober 1958)

Die Photoleitung von hexagonalem Selen wurde an dünnen mikrokristallinen Aufdampfschichten untersucht. In dem Temperaturbereich von -180°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ wurden bei hohen Feldstärken stets gesättigte Photoströme mit einer Ausbeute $\eta > 1$ gefunden. Ob es sich dabei um die auf Grund theoretischer Überlegungen erwarteten raumladungsbegrenzten Photoströme handelt, kann nach den bisherigen Ergebnissen jedoch noch nicht entschieden werden.

§ 1. Fragestellung: raumladungsbegrenzte Photoströme

Wenn sich in einem homogenen elektrischen Feld der Länge d eine Elementarladung e um eine Strecke x in der Feldrichtung bewegt, mißt man in dem Stromkreis eine Ladung $q = e \cdot x/d$ (Fig. 1). Wenn also in einem Photoleiter pro Zeiteinheit \dot{N} freie Elektronen erzeugt werden und die positiven Ausgleichsladungen unbeweglich sind, mißt man dementsprechend einen Photostrom

$$AI = \dot{N} e \cdot x/d.$$

Man kann x durch die Lebensdauer τ der freien Elektronen ausdrücken: $x = \mu \tau \mathcal{E}$ (μ = Beweglichkeit der Elektronen, \mathcal{E} = elektrische Feldstärke) und d durch ihre Laufzeit T von Elektrode zu Elektrode: $d = \mu T \mathcal{E}$ und erhält damit

$$AI = \dot{N} e \cdot \tau/T.$$

In einem Photoleiter mit hinreichend großer Leitfähigkeit wird jedes an der Anode austretende Elektron durch ein an der Kathode eintretendes ersetzt. τ ist dann also unabhängig von der Feldstärke gleich der Rekombinations-Lebensdauer. T nimmt dagegen umgekehrt proportional mit \mathcal{E} ab, man erwartet darum einen Ohmschen Photostrom bis zu beliebig großen Feldstärken. Bei dieser Schlußfolgerung wird aber nicht beachtet, daß das Nachrücken sekundärer Elektronen aus der Kathode ein Raumladungsausgleich ist und dieser eine endliche Zeit

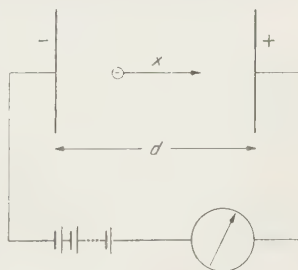


Fig. 1. Zum Elementarprozeß der Photoleitung

erfordert, nämlich die dielektrische Relaxationszeit $\tau_R = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$ (ε = Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-14}$ Asec/Vcm, σ = spezifische Leitfähigkeit). Wenn die Laufzeit T kürzer wird als τ_R , ist der Nachlieferungsmechanismus nicht mehr wirksam, und daraus folgt ein gesättigter Photostrom $\star, 1-3$

$$\Delta I_{\text{sätt}} = \dot{N} e \cdot \tau / \tau_R. \quad (1)$$

Er wird erreicht für $T \approx \tau_R$, also

$$d \approx \mu \tau_R \cdot \mathcal{E}_{\text{sätt}}. \quad (2)$$

Von den bekannten Sättigungsströmen in Isolatoren unterscheidet er sich durch den Faktor τ / τ_R , d.h. er ist im Verhältnis τ / τ_R größer, als dem Quantenäquivalent $\eta = 1$ entspricht. Beide Fälle werden durch die Bedingung $\tau \ll \tau_R$ (Isolator), bzw. $\tau \gg \tau_R$ gegeneinander abgegrenzt $2,3$.

Aus der Literatur sind uns keine Beispiele für solche Sättigungsströme bekannt, die man als *raumladungsbegrenzte Photoströme* bezeichnen könnte. Wir hielten es aber für möglich, sie am hexagonalen Selen zu beobachten. Obwohl dessen elektrische Eigenschaften immer noch nicht recht verstanden werden können, haben wir uns aus mehreren Gründen für diese Substanz entschieden: 1. Se ist durchweg p -leitend. Außer in der Sperrschicht von Photoelementen scheinen Minoritätsträger nicht merklich zum Photostrom beizutragen. Das ist eine notwendige Voraussetzung für die obigen Überlegungen $\star\star$. 2. Man kann ohne besondere Schwierigkeit relativ kleine Leitfähigkeiten erreichen. Das ist von Vorteil, weil nur dann τ_R so groß wird, daß die nach Gl. (2) zur Sättigung erforderlichen Feldstärken genügend unter der Durchschlagsfeldstärke bleiben. 3. Für eine Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluß der Kontakte auf die Photoleitung kann man beim

\star Diese Behauptung mag hier etwas bedenklich erscheinen, jedoch folgt aus der strengeren Rechnung im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Man erhält als einzigen Unterschied, daß die Sättigungsströme nur halb so groß sind wie nach Gl. (1), letztlich weil schon die primären Elektronen bei homogener Belichtung des Photoleiters im Mittel nur den halben Elektrodenabstand durchlaufen können.

$\star\star$ Wenn sich die durch optische Anregung erzeugten Minoritätsträger ebenfalls merklich bewegen, können auch sie bei hinreichend großer Feldstärke aus dem Photoleiter auswandern. Dadurch wird der Photostrom wieder begrenzt, jedoch hängt der Sättigungsstrom in diesem Fall im wesentlichen vom Beweglichkeitsverhältnis ab. Sättigungsströme dieses Typs sind am $\text{Ge}^{1,4}$ und an $\text{KBr-KH-Mischkristallen}^5$ untersucht worden.

¹ STÖCKMANN, F.: Z. Physik **138**, 404 (1954).

² STÖCKMANN, F.: Photoconductivity Conference, S. 269 (Hrsg.: R.G. BRECKENRIDGE). New York: John Wiley & Sons 1956.

³ STÖCKMANN, F.: Z. Physik **147**, 544 (1957).

⁴ NISENOFF, M., u. H. Y. FAN: Purdue University, Dep. of Physics, 4. Quart. Progress Rep. 1952, S. 24. Phys. Rev. **91**, 230 (1954).

⁵ HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **108**, 55 (1938); **112**, 252 (1939).

Se auf die zahlreichen Erfahrungen mit Se-Gleichrichtern zurückgreifen. 4. In einer sehr alten Arbeit hat KAEMPF⁶ bereits festgestellt, daß die Photoströme im Se gesättigt werden können. Vielleicht handelt es sich dort bereits um die von uns gesuchten raumladungsbegrenzten Sättigungsströme.

Aus den Angaben in dieser Arbeit kann nachträglich nicht entschieden werden, ob dieser Typ vorlag, insbesondere fehlt die Messung von τ . KAEMPFs Versuchsanordnung war der unsrigen im Prinzip ganz ähnlich. Auf eine Glasplatte mit eingebrannten Platinelektroden, die durch einen eingeritzten Spalt voneinander getrennt waren, wurde durch Kathodenzerstäubung eine dünne Se-Schicht aufgebracht. Er beobachtete Photoströme, die mit wachsender Spannung gesättigt wurden. Seine charakteristischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, darin bedeutet U_s die Spannung, bei der der Photostrom $2/e = 0,736$ des Sättigungsstroms betrug. Bei kleinen Bestrahlungsstärken, solange die zusätzliche Trägerkonzentration klein gegen die schon im Dunkeln vorhandene bleibt, ist für diese Spannung $\mu \tau_R \mathcal{E} = d$, also ist das konstante Verhältnis $d^2/U_s = \mu \tau_R$. — Ähnliche Sättigungsströme sind auch sonst noch beobachtet worden, ohne daß besonders darauf hingewiesen wurde. Fig. 2 zeigt z.B. die gemessene Spannungsabhängigkeit eines Se-Photowiderstands im Dunkeln und bei Belichtung⁷ und den daraus berechneten Photostrom $\Delta I = I_{\text{hell}} - I_{\text{dunkel}}$.

Zu erwähnen sind hier schließlich noch Messungen von GUDDEN und POHL⁸ an Einkristallen aus monoklinem Se. Diese Modifikation ist aber ein Isolator, und darum fanden sie Sättigungsströme, die dem Quantenäquivalent entsprechen.

Die charakteristischen Eigenschaften raumladungsbegrenzter Photoströme sind in Gln. (1), (2) zusammengefaßt. Alle Größen in diesen

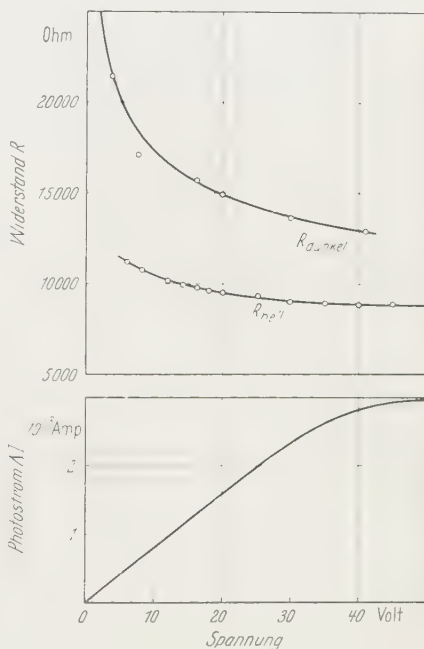


Fig. 2. Hell- und Dunkelwiderstand eines Se-Photowiderstands als Funktion der Spannung⁷ (oben) und daraus berechnet der Photostrom $\Delta I = I_{\text{hell}} - I_{\text{dunkel}}$ (unten)

Tabelle 1. Gesättigte Photoströme in Se
(nach Angaben von KAEMPF⁶)

Elektrodenabstand d	6,1	2,9	$4,2 \cdot 10^{-3}$ cm
Sättigungsspannung U_s	31	7	15 V
d^2/U_s	1,2	1,2	$1,2 \cdot 10^{-6}$ cm ² /V

⁶ KAEMPF, F.: Phys. Z. **13**, 689 (1912).

⁷ BARNARD, G.P.: J. Inst. Electr. Engrs. **67**, 97 (1928).

⁸ GUDDEN, B., u. R.W. POHL: Z. Physik **35**, 243 (1925).

Gleichungen können gemessen werden. Wenn sie bei genügender Variation der Versuchsbedingungen stets die Gleichungen erfüllen, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß dieser Typ von Sättigungsströmen vorlag. Damit ist der Gang der Untersuchungen im Prinzip eindeutig festgelegt. Das wichtigste Ergebnis sei vorweggenommen. In dem Temperaturbereich von -180°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ haben wir stets Sättigungsströme mit einer Ausbeute $\eta > 1$ gefunden. Wir können aber noch nicht entscheiden, ob es raumladungsbegrenzte Photoströme im Sinn von Gln. (1), (2) sind. Gl. (2) ist vielleicht erfüllt, Gl. (1) dagegen nicht einmal größenordnungsmäßig. Man hat aber zu beachten, daß diese Gleichungen unter sehr vereinfachenden Voraussetzungen hergeleitet worden sind, die bei unseren Versuchen nicht erfüllt waren und auch prinzipiell nicht erfüllt werden konnten (vgl. § 4).

§ 2. Herstellung der Proben und Meßverfahren

Die Photoströme wurden in der üblichen Anordnung gemessen. Auf die freie Oberfläche des in dünner Schicht hergestellten Photoleiters wurden Elektroden aufgebracht, die einen schmalen spaltförmigen Bereich frei ließen. Als Träger wurden gewöhnliche Glasplättchen benutzt. Auf diese wurde im Vakuum zunächst eine 10 bis 100 Å dicke Te-Schicht und darüber eine etwa $1\ \mu$ dicke Se-Schicht aufgedampft. Wie vom Se allgemein bekannt, kondensiert auch das Te auf der nicht geheizten Unterlage in amorpher Form, jedoch bildet das Te die elektrisch gut leitende normale hexagonale Modifikation bereits bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden. Bei der Umwandlung des Se begünstigt diese Te-Zwischenschicht die gleichmäßige Kristallisation gut haftender Schichten ganz entscheidend⁹. Das Se wurde unter einem Druck von etwa 1 Torr Luft bei rund 100°C in ungefähr 1 Std in die hexagonale Form umgewandelt. Die Te-Zwischenschicht wird dabei als Mischkristall in das Se eingebaut; das wurde durch Elektronenbeugung an Schichten nachgewiesen, die auf einer SiO-Unterlage präpariert worden waren. Unser Se war also relativ stark mit Te dotiert.

Um möglichst wenig durch Kontakteinflüsse gestört zu werden, waren zunächst raumladungsfreie Kontakte erwünscht. Nachdem das Se schon mit Te dotiert war, konnte man hoffen, diese am besten mit Te-Elektroden zu verwirklichen. Sie wurden ebenfalls im Vakuum aufgedampft, so daß zwischen ihnen ein Spalt von einigen Zehntel Millimeter Breite frei blieb. Tatsächlich war dann bei Zimmertemperatur das Ohmsche Gesetz für die Dunkelströme auch bis zu den größten angewandten Feldstärken sehr befriedigend erfüllt (Fig. 3).

⁹ STUKE, J.: Z. Physik **134**, 194 (1953).

Die Photoleitung wurde stets mit monochromatischer Strahlung angeregt (meistens mit der Wellenlänge $\lambda = 660 \text{ m}\mu$, bei der der Photostrom am größten ist) und die Bestrahlungsstärke mit einem Se-Photoelement gemessen. Seine Absolutempfindlichkeit für die verschiedenen Wellenlängen war zuvor durch Vergleich mit einem an der Hefner-Lampe geeichten Strahlungs-Thermoelement bestimmt worden. Da die Durchlässigkeit der Schichten bei den benutzten Wellenlängen klein ist, erhält man die in Gl. (1) benötigte Erzeugungsrate \dot{N} mit ausreichender Genauigkeit durch einfache Umrechnung der Bestrahlungsstärke mit der bestrahlten Fläche des Photowiderstandes, seinem Reflexionsvermögen $R \approx 30\%$ ⁹ und der Photonen-Energie. Die Relaxationszeit $\tau_R = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$ wurde mit $\varepsilon = 11$ berechnet^{9a}, die spezifische Leitfähigkeit σ aus den Strom-Spannungs-Messungen mit den geometrischen Dimensionen der Schicht. Ihre Dicke wurde durch Wägung bestimmt und gelegentlich interferometrisch nachgeprüft. Die Lebensdauer τ wurde mit der Wechsellichtmethode erhalten^{10,11}, bei der die erregende Strahlung sinusförmig moduliert und der Photowechselstrom gemessen wird.

Dann gilt für die Konzentration der freien Defektelektronen

$$d\bar{p}/dt = G(1 + m \cos \omega t) - R.$$

(G = Erzeugungsrate pro Volumeneinheit = \dot{N} /Schichtvolumen bei homogener Anregung; m = Modulationsgrad; R = Rekombinationsterm.) Wenn $\omega \gg 1/\tau$ ist, kann die Rekombination R der periodisch veränderlichen Anregung praktisch nicht folgen. Dann ist also $G \approx R$ und somit die zusätzliche Konzentration der Defektelektronen bei Belichtung

$$\Delta p = \overline{\Delta p} + Gm/\omega \cdot \sin \omega t,$$

wobei $\overline{\Delta p}$ den zeitlichen Mittelwert der zusätzlichen Trägerkonzentration bedeutet. Der Photostrom enthält also eine Gleichstrom- und eine Wechselstromkomponente, die am einfachsten als Effektivwert gemessen wird. Der Querschnitt der Strombahn für den Photostrom sei F , dann ist wegen $\overline{\Delta p} = G\tau$

$$\Delta I_{\text{eff}} = e\mu \overline{\Delta p} \mathcal{E} F = e\mu G\tau \mathcal{E} F,$$

$$\Delta I_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{2}} e\mu \frac{Gm}{\omega} \mathcal{E} F, \quad (3)$$

und daraus folgt

$$\tau = -\frac{m}{\omega \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{\Delta I_{\text{eff}}}{\Delta I_{\text{eff}}}. \quad (4)$$

Die Proportionalität zwischen ΔI_{eff} und $1/\omega$ in Gl. (3) ermöglicht eine einfache Kontrolle des Verfahrens. Die Voraussetzungen sind nur erfüllt und folglich auch die Auswertungen nur zuverlässig, wenn die Messungen diese Proportionalität ergeben. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde dieser Zusammenhang stets ausdrücklich geprüft.

^{9a} ECKART, F., u. H. RABENHORST: Ann. Phys. **19**, 384 (1957).

¹⁰ FASSBENDER, J., u. H. LEHMANN: Ann. Phys. **6**, 215 (1949).

¹¹ NIEKISCH, E. A.: Ann. Phys. **15**, 279 (1955).

Aus der Wechsellichtmethode erhält man unmittelbar die Zeitkonstante τ des Photostroms, die für das zeitliche An- und Abklingen maßgeblich ist. Mit der Rekombinations-Lebensdauer τ_{fr} der freien Ladungsträger stimmt sie nur überein, wenn keine Haftstellen vorhanden sind. Wenn dagegen nur der Bruchteil δ aller optisch erzeugten Ladungsträger frei beweglich ist und die übrigen in Haftstellen gebunden werden, ist

$$\tau_{\text{fr}} = \delta \cdot \tau \quad (5)$$

mit

$$\delta = \Delta p / (\Delta p + \Delta p_{\text{Haftst.}}).$$

Das ist später bei der Diskussion zu beachten.

§ 3. Meßergebnisse

Ein typisches Meßergebnis bei Zimmertemperatur sind die Strom-Spannungs-Kennlinien in Fig. 3. Dargestellt ist der Dunkelstrom I_0 , sowie der Photostrom ΔI bei verschiedenen Anregungsbedingungen. Dabei bedeutet ΔI die Differenz der bei Belichtung und im Dunkeln gemessenen Ströme. Während der Dunkelstrom bis zu den höchsten Feldstärken proportional zur Spannung anwächst

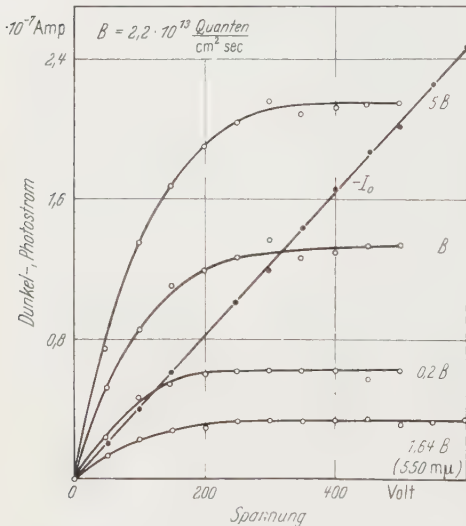


Fig. 3. Strom-Spannungs-Kennlinien eines Se-Photoresistors für den Dunkelstrom I_0 und den Photostrom ΔI bei verschiedenen Anregungsbedingungen. Abmessungen der Schicht $1 \text{ cm} \cdot 0,2 \text{ mm}$ (Elektrodenabstand) $\cdot 0,32 \mu$ (Dicke), $\lambda = 660 \text{ m}\mu$ (bei der untersten Kurve $\lambda = 550 \text{ m}\mu$)

proportional zur Spannung anwächst ($U = 600 \text{ V}$ entspricht $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^4 \text{ V/cm!}$), werden die Photostrome bei allen Bestrahlungsstärken und Wellenlängen durch Spannungen von der Größenordnung $U_s \approx 200 \text{ V}$ gesättigt. Mit dem Elektrodenabstand $d = 0,2 \text{ mm}$ folgt hieraus $d^2/U_s = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$, also ein Wert von der gleichen Größenordnung wie bei KAEMPF (Tabelle 1).

Bemerkenswert ist an den Sättigungsströmen, daß sie nicht

proportional zur Bestrahlungsstärke und somit zur Erzeugungsrate \dot{N} sind. Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit bei einer anderen Meßreihe für zwei verschiedene Temperaturen und auch für den Ohmschen Bereich des Photostroms bei kleinen Spannungen. Diese Ergebnisse können jedoch durchaus im Einklang mit Gl. (1) sein, denn auch τ und τ_R können von

\dot{N} abhängen. Nach den Meßergebnissen in Fig. 5, die an der gleichen Schicht und unter den gleichen Bedingungen wie in Fig. 4 erhalten wurden, ist das tatsächlich der Fall.

Bei tieferen Temperaturen bis zu -180°C verhalten sich die Photo-

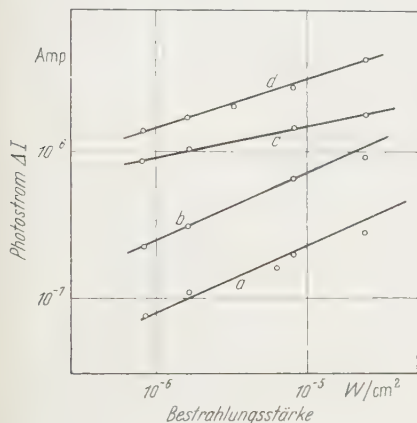


Fig. 4

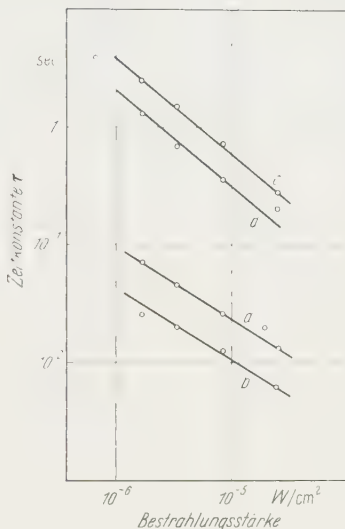


Fig. 5

Fig. 4 und 5. Abhängigkeit des Photostroms ΔI und der Zeitkonstante τ von der Bestrahlungsstärke. Abmessungen der Schicht $1\text{ cm} \cdot 0,2\text{ mm} \cdot 0,425\text{ }\mu$, $\lambda = 660\text{ m}\mu$ (10^{-5} W/cm^2 entsprechen dann $3,3 \cdot 10^{13}$ Quanten/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$). a 20°C , 100 V (Ohmscher Photostrom); b 20°C , 500 V (Sättigungsstrom); c -180°C , 100 V; d -180°C , 500 V

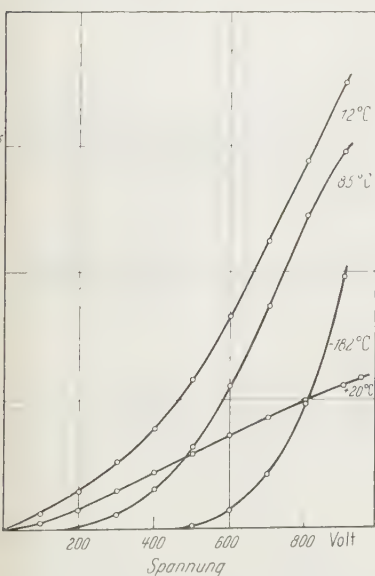


Fig. 6

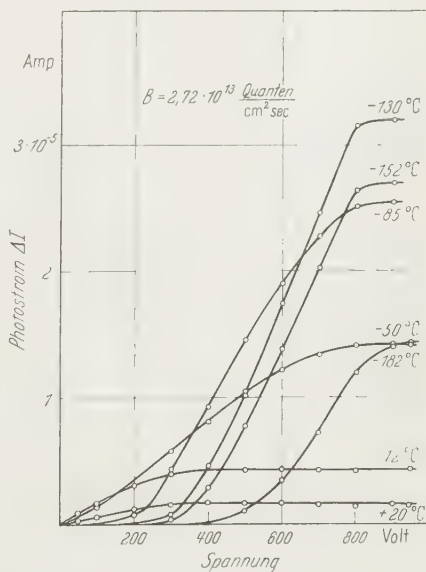


Fig. 7

Fig. 6 und 7. Strom-Spannungs-Kennlinien eines Se-Photowiderstands bei verschiedenen Temperaturen. Abmessungen der Schicht $1\text{ cm} \cdot 0,2\text{ mm} \cdot 0,45\text{ }\mu$, $\lambda = 660\text{ m}\mu$

ströme ΔI ähnlich wie bei Zimmertemperatur. Für die Dunkelströme gilt dann jedoch nicht mehr das Ohmsche Gesetz, sondern sie wachsen überlinear, etwa exponentiell mit der Spannung an (Fig. 6 und 7). Dabei ist der Gang mit der Temperatur nicht monoton, der Dunkel- und der Photostrom durchlaufen mit abnehmender Temperatur ein Maximum. Dieses liegt für den Dunkelstrom bei allen und für den

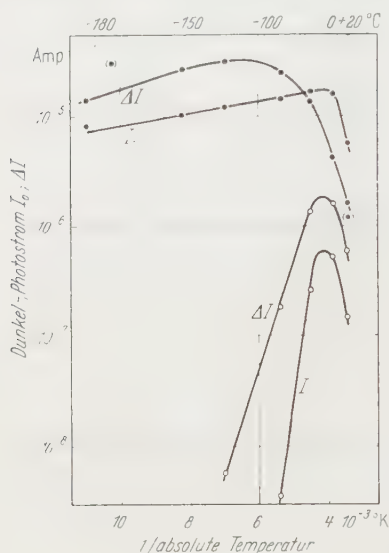


Fig. 8

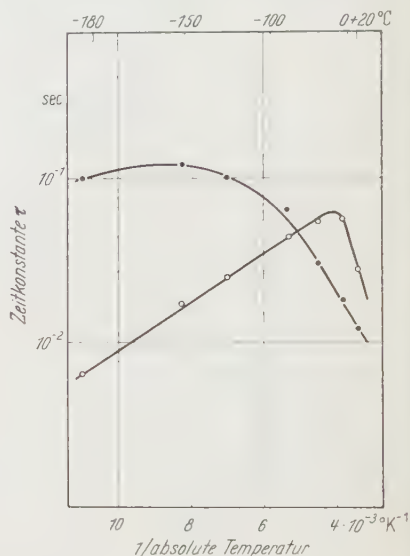


Fig. 9

Fig. 8 und 9. Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms I_0 , des Photostroms ΔI und der Zeitkonstante τ für die Schicht von Fig. 6 und 7 bei der gleichen Anregung. $\circ - \circ$ 100 V (Ohmscher Photostrom), $\bullet - \bullet$ 850 V (Sättigungsstrom). Die eingeklammerten Meßpunkte in Fig. 8 sind ein Beispiel für die Abhängigkeit des Sättigungsstroms $\Delta I_{\text{Sätt}}$ von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Zunächst wurden durch schrittweises Abkühlen die Meßpunkte gewonnen, die durch die ausgezogene Kurve verbunden sind. Dann wurde die Schicht schnell auf Zimmertemperatur erwärmt und gleich danach schnell wieder abgekühlt. Die dabei gemessenen Sättigungsströme sind durch die zwei eingeklammerten Meßpunkte dargestellt

Photostrom bei kleinen Feldstärken bei etwa -30°C und rückt für den Photostrom mit wachsender Feldstärke zu kleineren Temperaturen (Fig. 8). Die Temperaturabhängigkeit von τ ist ähnlich wie bei ΔI , Fig. 9 bringt ein Beispiel.

Man kann die Größe der Dunkel- und Photostrome durch die Herstellungsbedingungen der Se-Schichten, insbesondere durch die Versuchsbedingungen bei der Umwandlung in die hexagonale Modifikation, beträchtlich verändern. Auch bei derselben Probe können die Meßergebnisse im einzelnen noch verschieden ausfallen, wenn sie z.B. langsam oder schnell auf die Versuchstemperatur abgekühlt worden war (Fig. 8). Die hier interessierenden Abhängigkeiten bleiben dabei aber qualitativ unverändert. Insofern sind die in Fig. 3 bis 9 mitgeteilten Meßergebnisse typische Beispiele.

§ 4. Diskussion

Nach § 3 sind bei allen Versuchsbedingungen gesättigte Photoströme im Se beobachtet worden. Ob es sich dabei um raumladungsbegrenzte Ströme im Sinn von Gln. (1), (2) handelt, muß die quantitative Auswertung zeigen. Zwei Beispiele dafür sind mit allen Einzelangaben in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte der letzten Zeile, die nach Gl. (2) die Beweglichkeit sein sollten, stimmen tatsächlich mit den aus der Literatur bekannten Werten ungefähr überein. Dagegen

Tabelle 2. *Gesättigte Photoströme in Se*
(vollständige Zahlenbeispiele)

1. Schicht Nr.	IX ₂	32''		
2. Breite der Schicht l	0,98	0,99	cm	
3. Dicke der Schicht h	1,2	0,45	$\cdot 10^{-4}$ cm	
4. Elektrodenabstand d	2	2	$\cdot 10^{-2}$ cm	
5. Temperatur T	20	20	-130	-182 °C
6. Sättigungsspannung U_s	150	225	660	760 Volt
7. Dunkelstrom I_0 für $U=U_s$. .	0,66	11	38	35 $\cdot 10^{-7}$ Amp
8. Erzeugungsrate \dot{N}	0,60	3,8	3,8	3,8 $\cdot 10^{11}$ /sec
9. Gesättigter Photostrom $\Delta I_{\text{sätt}}$	0,14	1,65	32	14 $\cdot 10^{-6}$ Amp
10. Zeitkonstante τ	8,5	1,2	10	10 $\cdot 10^{-2}$ sec
11. Spezifische Leitfähigkeit σ^* . .	1,5	13	74	30 $\cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
12. Relaxationszeit $\tau_R = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$. .	65	7,3	1,3	3,3 $\cdot 10^{-8}$ sec
13. Ausbeute $\eta = \Delta I_{\text{sätt}} / \dot{N} e$. . .	14,3	27	530	235
14. τ / τ_R	0,13	0,16	7,6	3,1 $\cdot 10^6$
15. d^2/U_s (vgl. Tabelle 1)	2,7	1,8	0,60	0,53 $\cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}$
16. $d^2/U_s \tau_R$	4,1	24	46	16 $\text{cm}^2/\text{V sec}$

sind die Werte in Zeile 13 und 14 um rund vier Zehnerpotenzen verschieden, in krassem Widerspruch zu Gl. (1). Das heißt, der Photostrom wird zwar bei den erwarteten Feldstärken gesättigt, er ist aber um Größenordnungen kleiner als nach dem einfachen Modell.

Wir können noch nicht entscheiden, wie dieser Widerspruch aufzuklären ist. Gln. (1), (2) gelten in der angegebenen Form nur für einen Photoleiter ohne Störstellen und bei schwacher Bestrahlung, solange die zusätzliche Trägerkonzentration klein gegen die schon im Dunkeln vorhandene ist. Beide Voraussetzungen konnten aber bei unseren Versuchen nicht erfüllt werden. Einen Photoleiter ohne Störstellen gibt es nicht; und einen kleinen Photostrom kann man als Differenz eines großen Hellstroms und eines fast genau so großen

* Berechnet für $U=U_s$ aus $\sigma = \frac{d}{U_s} \left(\frac{I_0}{lh} + \frac{2}{e} \cdot \frac{\Delta I_{\text{sätt}}}{l/K} \right)$. Nach der Definition von U_s ist für diese Spannung $\Delta I = 2/e \cdot \Delta I_{\text{sätt}}$. Bei den Stromdichten ist für den Dunkelstrom eine homogene Verteilung über die ganze Schichtdicke und für den Photostrom über die mittlere Eindringtiefe $1/K$ der anregenden Strahlung vorausgesetzt ($K = \text{Absorptionskonstante} \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$)⁹.

Dunkelstroms nicht zuverlässig messen. Wie Gln. (1), (2) für diesen allgemeineren Fall abzuändern sind, ist noch nicht bekannt. Bisher sind nur einige unvollständige Überlegungen zum Einfluß von Störstellen auf die Größe des gesättigten Photostroms veröffentlicht worden^{2,12,13}. Danach wird bei Anwesenheit von Haftstellen für Majoritätsträger der gesättigte Photostrom nicht kleiner, sondern die zur Sättigung erforderliche Feldstärke größer. Das heißt, Gl. (1) bleibt gültig, wenn man unter τ die z. B. mit der Wechsellichtmethode gemessene Zeitkonstante versteht (die jetzt von der Rekombinations-Lebensdauer der freien Träger verschieden ist), Gl. (2) wäre dagegen zu ersetzen durch

$$d = \delta \mu \tau_R \mathcal{G}_{\text{sätt}},$$

wobei δ wie in Gl. (5) den relativen Anteil der freien Ladungsträger bedeutet. Nach diesen Ergebnissen wäre also der Widerspruch durch die Annahme von Haftstellen nicht zu beheben.

Wenn sich diese Folgerungen als allgemeingültig erweisen sollten, bleibt anscheinend nur der Ausweg, daß die hier gemessenen Sättigungsströme keine raumladungsbegrenzte Ströme sind. Experimentell kann diese Frage wahrscheinlich durch eine Messung des Potentialverlaufs zwischen den Elektroden bei hohen Spannungen entschieden werden. Unsere ersten vorläufigen Ergebnisse deuten in der Tat darauf hin, daß hier stattdessen vielleicht der an Ge beobachtete Mechanismus vorliegen könnte, bei dem auch die Bewegung der Minoritätsträger berücksichtigt werden muß (vgl. die Anmerkung von S. 52). — Bei diesen Überlegungen darf man schließlich nicht übersehen, daß Sperrschichten zwischen den einzelnen Kristalliten der polykristallinen Aufdampfschichten vorhanden sein können. Es ist schwer zu beurteilen, wie diese sich auf die Sättigung der Photoströme auswirken. Wir hoffen aber, aus den weiteren Untersuchungen auch Hinweise zur Beantwortung dieser Frage zu erhalten.

In dieser Lage erscheint es uns verfrüht, irgendeine Deutung für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsströme zu versuchen. Der in großen Zügen ähnliche Gang des Dunkelstroms (Fig. 8) läßt vermuten, daß sie im wesentlichen auf die gleiche Weise zustande kommt wie beim Dunkelstrom. Aber auch dessen Temperaturabhängigkeit ist bislang nicht restlos befriedigend erklärt worden^{14,15}.

Bemerkenswert sind noch die nichtohmschen Dunkelströme bei tiefen Temperaturen (Fig. 6). Auch zu ihrem Verständnis sind weitere

¹² ROSE, A.: *Helv. phys. Acta* **30**, 242 (1957).

¹³ REDINGTON, R.W.: *J. Appl. Phys.* **29**, 189 (1958).

¹⁴ Vgl. z. B. PLESNER, K.W.: *Proc. Phys. Soc. Lond. B* **64**, 681 (1951).

¹⁵ ECKART, F.: *Ann. Phys.* **14**, 233 (1954); **17**, 84 (1956). — *Halbleiterprobleme*, Bd. II, S. 69. Braunschweig: F. Vieweg 1955.

Untersuchungen notwendig. Die angelegten Feldstärken waren von der Größenordnung der Durchschlagsfeldstärke, und bei solch hohen Feldern sind oft überlineare Strom-Spannungs-Kennlinien gefunden und mit zum Teil sehr verschiedenen Annahmen erklärt worden. Immerhin scheint es kein Zufall zu sein, daß die Abweichungen der Dunkelströme vom Ohmschen Gesetz und die Sättigung der Photoströme bei ungefähr gleich großen Feldstärken erfolgen. Das ist bei raumladungsbegrenzten Photoströmen zu erwarten, wenn die Kontakte nicht raumladungsfrei sind. Zum Beispiel wird bei einem Kontakt mit einer Anreicherungsrandschicht, in der also die Konzentration der freien Ladungsträger größer ist als im Innern des Halbleiters, diese große Randkonzentration bei der gleichen Feldstärke merklich in den Halbleiter eindringen und dadurch eine überproportionale Strom-Spannungs-Abhängigkeit erzeugen, bei der eine im Innern durch optische Anregung vergrößerte Konzentration an der Gegenelektrode auswandert. Bei solchen raumladungsbegrenzten Dunkel-^{16,17} und Photoströmen werden also Majoritätsträger injiziert bzw. extrahiert, sie sind demnach ein Gegenstück zu dem analogen Verhalten der Minoritätsträger in Ge und ähnlichen Halbleitern. Um diese Vorstellungen auf unsere Ergebnisse anzuwenden, hat man nur anzunehmen, daß bei den Te-Kontakten die Fermi-Kante bei Zimmertemperatur im Se und im Te bei der gleichen Energie liegt, bei tieferen Temperaturen im Te jedoch höher. Wir hoffen, daß die Messungen des Potentialverlaufs auch zur Klärung dieser Frage beitragen werden.

Herrn Professor Dr. H. KÖNIG danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch eine großzügige Bereitstellung der Institutsmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Beihilfe.

¹⁶ SMITH, R.W., u. A. ROSE: Phys. Rev. **97**, 1531 (1955).

¹⁷ ROSE, A.: Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Das erste Partialspektrum des ^{60}Co - β -Zerfalles*

Von

FRIEDRICH BONHOEFFER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

Das erste Partialspektrum des ^{60}Co - β -Zerfalles wurde mit einem Szintillationspektrometer gemessen. Es ergab sich die Maximalenergie zu $E_{\text{max}} = 318 \pm 7 \text{ keV}$. Der Verlauf des Spektrums stimmt von 10 keV bis E_{max} mit der β -Zerfallstheorie gut überein. Das Co-Präparat wurde in einem Anthrazen-Spaltkristall I angebracht, der von einem großen NaJ-Kristall II umgeben ist. Impulse aus I wurden nur dann registriert, wenn gleichzeitig die in Kaskade auf das Elektron folgenden beiden γ -Quanten mit voller Energie in II nachgewiesen wurden, also bei Koinzidenz mit Impulsen der Summenlinie des γ -Spektrums. Die Methode ist geeignet, auch bei schwachen Aktivitäten die ersten Partialspektren komplexer β -Zerfälle störungsfrei zu messen, wenn dies bei der üblichen Spektroskopie wegen der Elektronen anderer Partialspektren und der γ -Quanten schwierig ist.

Einleitung

Aus den bisher vorliegenden Arbeiten verschiedener Autoren ergibt sich für den Zerfall von ^{60}Co das in Fig. 1 wiedergegebene Termschema.

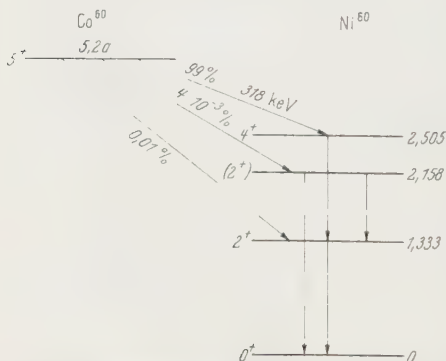


Fig. 1. Zerfallsschema von ^{60}Co nach Zusammenstellung der Literaturangaben bei STROMINGER, HOLLANDER und SEABORG¹

Die Untersuchungen des 318 keV-Partialspektrums^{2–4} ergaben bei niedrigen Energien Abweichungen des Spektrums von der Form für einen erlaubten β -Zerfall, wie er nach dem Zerfallsschema erwartet wird. Diese Abweichungen wurden von den Autoren auf die Begrenzung der Meßgenauigkeit bei kleinen Energien zurückgeführt. Es erschien daher wünschenswert, das erste Partialspektrum von der Maximalenergie bis zu sehr kleinen Energien genau zu untersuchen.

* Göttinger Dissertation 1958.

¹ STROMINGER, D., J. M. HOLLANDER und G. T. SEABORG: Rev. Mod. Phys. **30**, 585 (1958).

² BOLLA, G., S. TERRANI und L. ZAPPA: Nuovo Cimento **12**, 875 (1954).

³ FAN, C. Y.: Phys. Rev. **87**, 252 (1952).

⁴ WAGGONER, M. A., M. L. MOON u. A. ROBERTS: Phys. Rev. **78**, 295 (1950); **80**, 420 (1950).

Apparatur

Um das Spektrum bis zu sehr niedrigen Energien untersuchen zu können, müssen die Co-Präparate sehr dünne Schichtdicken haben, damit Absorptionseffekte im Präparat vermieden werden. Dünne Präparatschichten bedingen schwache Aktivitäten. Präparate schwacher Aktivität lassen sich mit der Szintillationsspektroskopie nach der erstmals von KETELLE⁵ angegebenen Spaltkristallmethode besonders gut untersuchen. Hierzu wird das Präparat zwischen den beiden Hälften

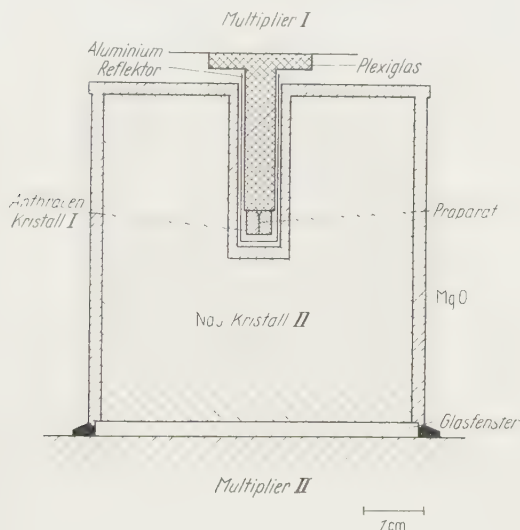


Fig. 2. Anordnung der Szintillationskristalle und der radioaktiven Präparate

eines gespaltenen Szintillationskristalles angebracht. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß alle vom Präparat ausgehenden β -Strahlen zur Messung ausgenutzt werden, also in 4π -Geometrie gemessen wird. Dadurch ergeben sich selbst bei schwachen Aktivitäten ausreichende Zählraten.

Die einfache von KETELLE angegebene Versuchsanordnung stellt sich für die vorliegenden Versuche als nicht ausreichend heraus, weil im Spaltkristall erstens die auf die β -Strahlen unmittelbar folgenden γ -Quanten Szintillationen hervorrufen, die sich zu den Szintillationen der β -Strahlen addieren und so zu große Impulse vortäuschen und weil zweitens auch die β -Strahlen der anderen β -Partialspektren Szintillationen erzeugen, was sich störend bemerkbar macht. Eine Apparatur, in der diese beiden Schwierigkeiten umgangen sind, wird im folgenden beschrieben (Fig. 2).

⁵ KETELLE, B.H.: Phys. Rev. **80**, 758 (1950).

Das auszumessende ^{60}Co -Präparat ist in einem kleinen Anthrazen-Spaltkristall I (Durchmesser 4 mm) angebracht, die Leuchtimpulse des Kristalles werden durch einen Lichtleiter dem Photomultiplier zugeführt. Der Spaltkristall wird in einen großen Lochkristall aus NaJ (Durchmesser etwa 5 cm) gebracht, an welchen ein Multiplier angeschlossen ist. Die Impulse aus den Multipliern I und II werden einer Koinzidenzschaltung zugeführt, die im folgenden näher erklärt wird.

Das durch die γ -Strahlung im Kristall II hervorgerufene Spektrum weist drei ausgeprägte Linien auf. Die beiden bei 1,17 und 1,33 MeV sind die Photolinien, die den beiden γ -Übergängen im ^{60}Ni -Kern entsprechen. Die dritte Linie liegt bei $1,17 + 1,33 \text{ MeV} = 2,50 \text{ MeV}$ und

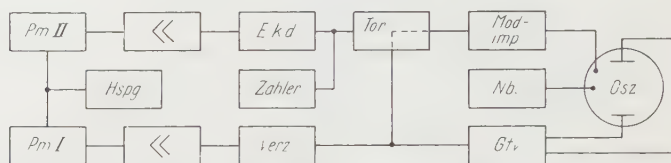


Fig. 3. Blockschaltbild der elektronischen Anordnung. *Pm* Photomultiplier; *Hspg* Hochspannungsgenerator; *Ekd* Einkanaldiskriminator; *Verz* Verzögerung; *Mod.-imp.* Modulationsimpulserzeugung; *Nb* Nachbeschleunigung; *Gtv* Gegentaktverstärker; *Osz* Oszillograph

entspricht dem Fall, daß die beiden entstehenden γ -Quanten gleichzeitig mit ihrer vollen Energie in dem großen NaJ-Kristall nachgewiesen worden sind. Diese Linie wird Summenlinie genannt. Ihre relative Größe hängt von den Ansprechwahrscheinlichkeiten des Kristalles II für die einzelnen γ -Energien ab. Um eine möglichst große Intensität in der Summenlinie zu haben, wird ein möglichst großer NaJ-Kristall in Form eines Lochkristalles verwendet, um auch hier eine 4π -Geometrie zu bekommen.

Wenn immer nur dann die Impulse aus dem Kristall I registriert werden, wenn gleichzeitig im NaJ-Kristall ein Impuls in der Summenlinie auftritt, dann ist sicher, daß erstens der Impuls aus dem Photomultiplier I von einem β -Impuls des ersten Partialspektrums herrührt und daß zweitens dieser Impuls nicht durch Absorption der unmittelbar folgenden γ -Strahlung vergrößert ist.

Das Prinzip der Schaltung, die in dieser Weise die Impulse sortiert und registriert, ist im Blockschaltbild in Fig. 3 wiedergegeben. Die Impulse aus Kristall I werden über Verstärker auf die vertikalen Ablenkplatten eines Oszillographen gegeben. Mit Hilfe eines Einkanaldiskriminators werden nur diejenigen Impulse, die in Koinzidenz mit γ -Impulsen der Summenlinie kommen (zeitliches Auflösungsvermögen 10^{-6} sec), auf dem Oszillographenschirm sichtbar gemacht; und zwar werden sie durch einen sehr kurzen Modulationsimpuls nur in ihrem

Maximum hellgesteuert. Der Abstand des auf diese Weise entstehenden Lichtpunktes von der Null-Linie ist die Impulshöhe. Mit einer Filmkamera werden die Lichtpunkte photographiert. Die Auszählung der Punkte auf dem Filmstreifen in Abhängigkeit von ihrer Lage, d.h. dem Abstand von der Nulllinie und damit der Impulsgröße, erfolgt in einem photoelektrischen Abtastgerät. Dieser Impulsspektrograph* entspricht im wesentlichen einer von HUNT et. al.⁶ angegebenen Methode. Um zu vermeiden, daß die registrierten Impulse in ihrer Größe dadurch verfälscht sind, daß sie sich zu vorangehenden Impulsen oder deren Unterschwingern addieren, wurde in die Apparatur eine im Blockschaltbild nicht eingezeichnete zeitliche Sperre eingebaut, so daß frühestens 10^{-4} sec nach einem Impuls im Anthrazenkristall der nächste registriert werden kann.

Die beschriebene Versuchsanordnung gestattet die direkte Messung des ersten Partialspektrums eines komplexen β -Zerfalles, und wegen der günstigen Geometrie ermöglicht sie, sehr schwache Präparate von etwa 10^{-8} Curie auszumessen. Durch die Koinzidenzschaltung wird auch der Untergrund durch γ - und Höhenstrahlung und der Rauschuntergrund des schon als rauscharm ausgesuchten Photomultipliers I unterdrückt, so daß das Spektrum bis zu sehr niedrigen Energien gemessen werden kann.

Die Anthrazenkristalle waren zylindrisch mit einem Durchmesser von 4 mm und hatten eine Länge von ebenfalls 4 mm; sie waren längs ihrer Hauptspaltebene und der Zylinderachse gespalten. Mit Kanadabalsam wurden die Kristallhälften auf den Lichtleiter aufgeklebt, nachdem das Präparat auf einer der Hälften aufgebracht war. Über Kristall und Lichtleiter war ein Aluminiumreflektor gezogen.

Zur Herstellung der Präparate lag ^{60}Co und ^{114}In (zur Energieeichung) in Form von Chloridlösungen vor, die als sehr kleiner Tropfen auf die Spaltflächen der Anthrazenkristalle aufgebracht wurden. Die Co-Präparate hatten eine spezifische Aktivität von 400 mC/g Co und eine Gesamtaktivität von $1,2 \cdot 10^{-8}$ Curie. Dies ist eine Co-Menge von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ g und entspricht bei einem Tropfendurchmesser von 1 mm einer Präparatschicht von weniger als 10^{-5} g/cm², so daß die Selbstabsorption der β -Strahlen in der Präparatschicht vernachlässigt werden kann (Reichweite von Elektronen von 1 keV entsprechen 10^{-5} g/cm²). Die ^{114}In -Präparate dienten zur Energieeichung und hatten eine spezifische Aktivität von 10 bis 20 mC/g. Die In-Eichlinie hat ihr Maximum bei 179 keV⁷. Sie setzt sich aus zwei Linien zusammen und wird

* Der Impulsspektrograph wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. W.-D. SCHMIDT-OTT zur Verfügung gestellt.

⁶ HUNT, W.A., W. RHINEHART, J. WEBER u. D. J. ZAFFARANO: Rev. Sci. Instr. **25**, 268 (1954).

⁷ HOFFMANN, K.W.: Z. Physik **148**, 298 (1957).

durch die K - und L -Konversionselektronen hervorgerufen, die bei Zerfall des isomeren Zustandes des ^{114}In -Kerns entstehen. Da nach LIPSETT et al.⁸ mit Chemikalien behandelte und polierte Kristallflächen ein schlechteres Fluoreszenzvermögen besitzen als frisch gespaltene Flächen, wurden die Präparate auf nicht bearbeitete Kristallflächen aufgebracht und der Kristall nur an den Außenflächen poliert. Zum Nachweis der γ -Quanten wurde ein NaJ-Kristall gewählt, dessen Form und Abmessungen aus Fig. 2 ersichtlich ist.

Meßergebnisse

Die Kanalhöhe des Einkanaldiskriminators wurde auf die Summenlinie eingestellt, deren Halbwertsbreite etwa 5 % beträgt. Die Kanal-

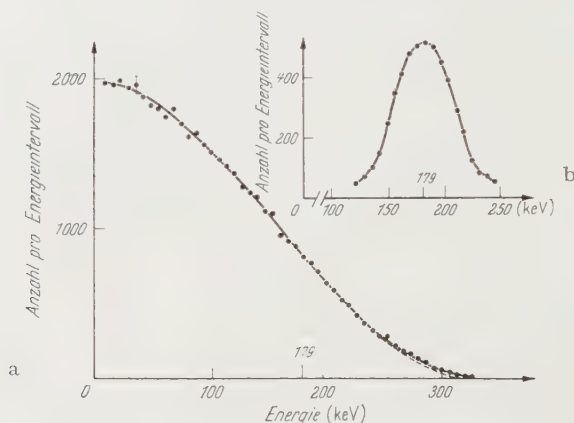


Fig. 4. a Spektrum des energiearmen β -Zerfalles von ^{60}Co gemessen bei Koinzidenz zwischen β -Impulsen aus einem Anthrazen-Spaltkristall und γ -Impulsen der Summenlinien aus einem NaJ-Kristall.
b ^{114}In -Eichlinie zur Festlegung des Energiemaßstabes

breite wurde auf 3 % der Kanalhöhe eingestellt. Es wurde auf möglichst gute Konstanz der elektronischen Apparatur während der gesamten Versuchsdauer (maximal 5,3 Std) geachtet. Die Raumtemperatur änderte sich um weniger als $0,5^\circ\text{C}$. Die Verstärkung der Multiplier war auf weniger als 1 % konstant.

Die Eichung mit der Konversionslinie von ^{114}In wurde auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen:

1. Das ^{114}In war in einem Kristall gleichen Formates wie beim eigentlichen Versuch angebracht, und die Eichaufnahme wurde mit der gleichen Multiplierspannung wie bei der Aufnahme des Co-Spektrums gemacht, wobei keine Koinzidenzschaltung verwendet wurde.

⁸ LIPSETT, F. R., D. M. J. COMPTON u. T. C. WADDINGTON: J. Chem. Phys. 26, 1444 (1957).

2. Damit etwaige Unterschiede der Eich- und Meßkristalle in ihrer Lichtausbeute oder der Aluminium-Reflektoren die Energieeichung nicht verfälschen können, wurden in dem gleichen Kristall direkt nebeneinander ein ^{60}Co - und ein ^{114}In -Chloridtropfen eingetrocknet. So hat man sicherlich für beide Präparate genau die gleichen Verhältnisse. Das ^{60}Co -Spektrum wird wieder in Koinzidenz gemessen, wobei das ^{114}In nicht stört. Die ^{114}In -Eichlinie wird entweder ohne Koinzidenzen oder noch vorteilhafter nur bei Antikoinzidenzen zwischen Impulsen aus Multiplier II und Multiplier I gemessen. So werden sehr viele Impulse, die vom ^{60}Co herrühren, unterdrückt und man erhält hauptsächlich das ^{114}In -Spektrum mit der Eichlinie. Die Spektren konnten bis herunter zu 8 keV gemessen und ausgewertet werden. Eines der gemessenen Spektren ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die bei höheren Energien gestrichelt gezeichnete Kurve ergibt sich aus der gemessenen und ausgezogenen Kurve durch eine Korrektur nach OWEN und PRIMAKOFF⁹, die das endliche Energieauflösungsvermögen der Multiplier berücksichtigt.

Diskussion

In Fig. 5 ist das Fermi-Diagramm wiedergegeben, zu dessen Berechnung die Werte der Fermi-Funktion den Tabellen von ROSE u. Mitarb.¹⁰ entnommen wurden. Es zeigt in guter Übereinstimmung mit der Theorie einen geradlinigen Verlauf. Auch die Auswertungen anderer Aufnahmen des Spektrums, bei denen zum Teil das Gebiet unter 150 keV in gedehntem Maßstab genauer untersucht wurde, zeigen im Fermi-Diagramm einen geradlinigen Verlauf von 10 keV bis zur Maximalenergie, wenn in diesem Bereich die Lichtausbeute (S) des Kristalls als linear von der Energie (E) abhängig angenommen wird.

Die Gültigkeit dieser linearen Abhängigkeit hat HOFFMANN¹¹ für den Bereich oberhalb von 20 keV gezeigt. Ein lineares Verhalten der Lichtausbeute im Bereich zwischen 10 und 40 keV zeigten die Messungen von FOWLER und ROOS¹². Auch Messungen von BIRKS und BROOKS¹³ liefern innerhalb der Meßgenauigkeit oberhalb von 10 keV diesen linearen Verlauf. Die Änderung von dS/dE bei Energien bis herunter zu 10 keV scheint nach diesen Messungen nicht die von BIRKS¹³ theoretisch erwartete Größe zu erreichen.

Die bisherigen Messungen am ersten Partialspektrum des β -Zerfalles von ^{60}Co ergaben im Fermi-Diagramm nur bei höheren Energien einen geradlinigen Verlauf. So zeigten sich nach den bisher besten Messungen

⁹ OWEN, G. E., u. H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **74**, 1406 (1948).

¹⁰ SIEGBAHN, K.: Beta- and Gamma-Ray-Spectroscopy. Amsterdam 1955.

¹¹ HOFFMANN, K. W.: Z. Physik **148**, 303 (1957).

¹² FOWLER, J. M., u. C. E. ROOS: Phys. Rev. **98**, 996 (1955).

¹³ BIRKS, J. B., u. F. D. BROOKS: Proc. Phys. Soc., Sect. B **69**, 721 (1956).

von FAN³ und von BOLLA, TERRANI und ZAPPA² unterhalb von 70 keV bzw. 60 keV starke Abweichungen von der Geraden, während die Messungen bei höheren Energien mit der Theorie gut übereinstimmen. Die Abweichungen bei kleinen Energien wurden hauptsächlich auf Selbstabsorption im Präparat und auf Rückstreuung zurückgeführt.

Für die Maximalenergie ergaben die Messungen von FAN den Wert 306 ± 5 keV, BOLLA et al. fanden ebenfalls 306 keV für die Maximalenergie, während sich aus anderen Messungen größere Werte ergaben: z. B.

erhielten KEISTER und SCHMIDT¹⁴ 314 keV, WAGGONER, MOON und ROBERTS⁴ 317 ± 4 keV. Die Messungen dieser Arbeit ergeben für die Maximalenergie:

$$E_{\max} = 318 \pm 7 \text{ keV.}$$

In der Fig. 5 sind bei 10 keV für den Ausdruck $\frac{1}{E} \sqrt{\frac{N}{G_-}}$ zwei Werte eingetragen. Der niedrigere Wert ist mit den Roseschen Werten für die Fermi-Funktion G_- in der üblichen Weise ausgerechnet, der höherliegende Wert ergibt sich unter Berücksichtigung einer von REITZ¹⁵ angegebenen Korrektur, die an der Funktion G_- anzubringen wäre und dem Einfluß der Hüllenelektronen auf den β -Zerfall Rechnung trägt.

Sie macht sich bei Elektronenspektren nur bei sehr kleinen Energien bemerkbar. Zur Berechnung dieses Wertes wurde die Korrektur zugrunde gelegt, die von REITZ für Kupfer angegeben ist. Es liegt sowohl der korrigierte wie der nicht korrigierte Wert innerhalb der experimentellen Fehlergrenze auf der Geraden des Fermi-Diagrammes.

Unterhalb von 10 keV konnte aus den vorliegenden Messungen keine Aussage über den Verlauf des Spektrums gemacht werden, da die Kanalbreite der photoelektrischen Abtastapparatur ungefähr 8 keV betrug.

An den Untersuchungen des ^{60}Co - β -Zerfalles hat sich erwiesen, daß die hier beschriebene Methode gegenüber der bisher verwendeten größere Vorteile aufweist, wodurch es ermöglicht wird, die ersten Partialspektren komplexer β -Zerfälle genau auszumessen. Es ist aus zwei Gründen

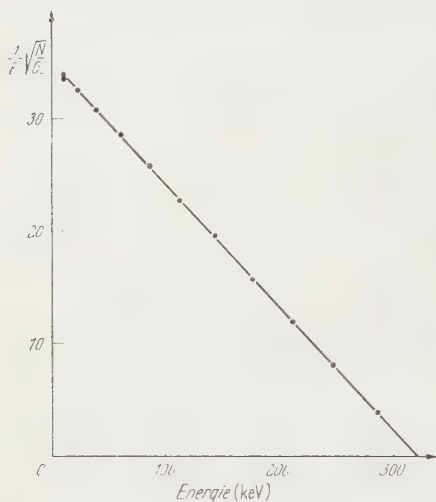


Fig. 5. Fermi-Diagramm des ersten β -Partialspektrums des ^{60}Co

¹⁴ KEISTER, G.L., u. F.H. SCHMIDT: Phys. Rev. **93**, 140 (1954).

¹⁵ REITZ, J.R.: Phys. Rev. **77**, 10 (1955).

zu erwarten, daß für die Untersuchung einer Reihe von radioaktiven Zerfällen die Vorteile dieser Methode gegenüber früheren noch deutlicher hervortreten. Denn die Methode ist in ihrer Anwendbarkeit fast gänzlich unabhängig erstens vom Intensitätsverhältnis der Partialspektren und zweitens von dem Verhältnis ihrer Maximalenergien. Das fast 100%ige Auftreten des energiearmen β -Zerfalles und das Verhältnis der Maximalenergien von 1,48 zu 0,318 MeV war für die herkömmlichen Methoden bei der Untersuchung des Kobaltspektrums sehr günstig. In den Fällen, in denen diese Verhältnisse weit kleiner sind, könnte sich die Meßmethode dieser Arbeit als vorteilhaft erweisen. Ferner können die Untersuchungen an anderen radioaktiven Zerfällen dann begünstigt werden, wenn die Intensität der Summenlinie groß ist; sie ist beim Co- γ -Spektrum besonders klein, weil die Energien der γ -Strahlung aus der Ni- γ -Kaskade sehr groß sind.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD bin ich für viele Anregungen und fördernde Ratschläge sehr dankbar. Der Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die bereitgestellten Mittel.

From the Annamalai University, Annamalaiagar, South India

Intensity Studies in Raman Effect

Part I. Relative Intensities of Raman lines in liquids

By

K. VENKATESWARLU and G. THYAGARAJAN

(Eingegangen am 15. August 1958)

The dependence of the relative intensities of Raman lines, having different polarisation characters, on the mode of excitation has been studied using unpolarised, horizontally and vertically polarised incident light. Standard intensities have been obtained in the cases of CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , C_2Cl_4 , $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ with the intensity of the 458 cm^{-1} line of CCl_4 as standard and from these, the values of α' , the derived polarisability, have been obtained in the case of total symmetric lines characteristic of particular bonds and certain conclusions regarding the intensity variations of corresponding lines in the different liquids have been arrived at. Values of derived anisotropy have also been obtained in the case of the depolarised lines relative to that of 313 cm^{-1} line in CCl_4 .

1. Introduction

DAURE¹, CARRELLI and WENT², DHAR³, A. V. RAO⁴ and B. P. RAO⁵ studied the relative intensities of Raman lines in liquids and gave widely varying results. All these authors obtained the intensities of the Raman lines relative to the intensity of the Rayleigh line, a quantity which cannot be determined with accuracy. Further they had not taken into consideration the varying polarisation and breadth characters of the lines. A determination of the relative intensities of Raman lines, with one of them in that liquid as reference, was later made by VENKATESWARLU⁶ taking into account the factors mentioned above. Later RANK⁷, CHIEN and BENDER⁸ and MARRINAN and SHEPPARD⁹ determined the relative intensities by photoelectric methods. The results obtained by RANK are in very good agreement with those obtained earlier by VENKATESWARLU with the photographic method. SHORYGIN¹⁰ has

¹ DAURE, P.: Ann. d. Phys. **12**, 375 (1929).

² CARRELLI, A., and J. J. WENT: Z. Physik **76**, 236 (1932).

³ DHAR, J. T.: Ind. J. Phys. **9**, 189 (1934).

⁴ RAO, A. V.: Z. Physik **97**, 154 (1935).

⁵ RAO, B. P.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **11**, 1 (1940).

⁶ VENKATESWARLU, K.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **21**, 126 (1945).

⁷ RANK, D. H.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 798 (1947).

⁸ CHIEN, J. Y., and P. BENDER: J. Chem. Phys. **15**, 376 (1947).

⁹ MARRINAN, H. J., and N. SHEPPARD: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 815 (1954).

¹⁰ SHORYGIN, P. P.: Uspekhi khim. **19**, 419 (1950).

reviewed the work done by several Russian authors on this subject. The Russian investigators have measured the intensities of Raman lines characteristic of particular bonds in a number of organic liquids, the measurements in all the cases having been made relative to the 313cm^{-1} line of CCl_4 taken as the standard. WOODWARD and LONG¹¹ have obtained the relative intensities of the lines corresponding to the breathing modes in the Raman Spectra of some tetrahalides and from these they have deduced the mean derived polarisability in all the cases relative to that in the case of CCl_4 . The results have been discussed in relation to bond character. Recently BERNSTEIN and ALLEN¹² and LONG, MILNER and THOMAS¹³ have obtained the intensities of Raman lines in some liquids, reduced to a standard intensity scale, with the integrated intensity of the 458cm^{-1} line of CCl_4 as standard. Several factors such as the refractive index, reflection loss and molar concentration have been introduced in order to express the intensities of lines of other liquids relative to the intensity of the line of CCl_4 . From the standard intensities so obtained in the case of lines corresponding to symmetrical stretching vibrations, LONG et al. have deduced the quantity α' , the first order derivative of polarisability. This quantity is related to the bond polarisability according to LONG's¹⁴ theory.

A. V. RAO¹⁵ has drawn attention to the fact that the relative intensities of Raman lines of different polarisation characters depend upon the mode of illumination of the container. The results obtained by most of the earlier authors¹⁻⁵ are at variance with one another, obviously due to their neglecting the dependence of the relative intensities on the mode of excitation and also the breadth characters of the various lines. By having a cylindrical arrangement of illuminating lamps surrounding the container, the instrument correction would be eliminated. However, as having arc on the side or on the top of the Raman tube is the usual mode of excitation, a complete and detailed study of this problem, taking into consideration the mode of illumination, the polarisation and breadth characters of the lines and the nature of the incident radiation using unpolarised or linearly polarised incident light, has been taken up in this investigation. Such a detailed study has not been attempted so far although the available literature reveals that the problem has been tackled by some of the earlier workers in the right direction to a certain extent.

¹¹ WOODWARD, L. A., and D. A. LONG: *Trans. Faraday Soc.* **45**, 1131 (1949).

¹² BERNSTEIN, H. J., and G. ALLEN: *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 237 (1955).

¹³ LONG, D. A., D. C. MILNER and A. G. THOMAS: *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **237**, 197 (1956).

¹⁴ LONG, D. A.: *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **217**, 203 (1953).

¹⁵ RAO, A. V.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **7**, 208 (1938).

Further, following BERNSTEIN and ALLEN and LONG et al., standard intensities have been obtained in the present investigation in the case of the Raman lines in the liquids CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. From the standard intensities of total symmetric lines, the quantity α' has been evaluated relative to that of 458 cm^{-1} line in CCl_4 in each case. Standard intensities have also been obtained relative to the 343 cm^{-1} line of CCl_4 and the values of γ' , the derived anisotropy, expressed on a relative basis, in the case of the depolarised lines have been calculated.

2. Experimental

The Raman tube used is of the conventional type, with the scattering window flat and strain free and with a horn-shaped light trap blackened outside on the farther end. The source of excitation is a D. C. mercury arc run at a constant current of 3.5 amperes. Raman spectra keeping the arc on the side and on the top of the tube are recorded on Ilford Isozenith plates using the Hilger two prism spectrograph. To accomplish polarisation of the incident light, a nicol prism mounted on a graduated circular disc is introduced between the arc and the Raman tube. The intensity estimates are made using the photographic photometric method with a Moll microphotometer. Refractive indices of the liquids have been determined making use of an Abbe refractometer.

3. Results

When the illumination is from side or from top, the various components as they are transmitted through the prism are affected to different extents. If I_a and I_b are the intensities of two lines before transmission and I'_a and I'_b the corresponding values after transmission and ϱ_a and ϱ_b the depolarisation factors of the two lines, it can be shown that for illumination from side,

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{I'_a(\varrho_b + \sigma)(1 + \varrho_a)}{I'_b(\varrho_a + \sigma)(1 + \varrho_b)} \quad (1)$$

where σ is the instrument error defined as the ratio of the vertical to the horizontal component when unpolarised light passes through the prism.

In the case of illumination from the top, the relative intensities are altered as

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{I'_a(1 + \sigma\varrho_b)(1 + \varrho_a)}{I'_b(1 + \sigma\varrho_a)(1 + \varrho_b)} \quad (2)$$

where I'_a/I'_b is the value obtained for this mode of illumination.

Therefore when a highly polarised line and a depolarised line are compared, the ratio of the intensities is altogether different in the two cases of illumination.

From the above relationships,

$$\left[\frac{I'_a}{I'_b} \right]_{\text{side}} \frac{(\varrho_b + \sigma)(1 + \varrho_a)}{(\varrho_a + \sigma)(1 + \varrho_b)} = \left[\frac{I'_a}{I'_b} \right]_{\text{top}} \frac{(1 + \sigma \varrho_b)(1 + \varrho_a)}{(1 + \sigma \varrho_a)(1 + \varrho_b)}$$

from which σ has been determined knowing the values of ϱ_a , ϱ_b , $[I'_a/I'_b]_{\text{side}}$ and $[I'_a/I'_b]_{\text{top}}$. This value of σ is then used in (1) and (2) to determine the true relative intensities of a pair of lines.

Table 1. *Relative intensities before applying instrument correction*

$\lambda \nu \text{ cm}^{-1}$	CCl_4		$\lambda \nu \text{ cm}^{-1}$	CHCl_3	
	Arc on side	Arc on top		Arc on side	Arc on top
217	0.80	0.80	261	1.0	1.0
313	1.0	1.0	363	0.72	0.82
458	0.98	1.18	668	0.75	0.85
760	0.86	0.86	762	0.46	0.45
790			1217	0.19	0.19
			3019	0.32	0.36

In Table 1 are given the relative intensities of the Raman lines in CCl_4 and CHCl_3 before applying the instrument correction for the two different types of illumination.

Relative intensities after applying the instrument correction

Table 2. *Carbon tetrachloride*

$\lambda \nu \text{ cm}^{-1}$	DHAR	A. V. RAO	B. P. RAO	VENKATESWARLU	CHIEN and BENDER	RANK	MARRINAN and SHEPPARD	Present Authors		
								Arc on side	Arc on top	Average
217	0.63	1.19	0.8	0.68	0.82	0.66	0.67	0.72	0.69	0.71
313	1.13	1.43	0.9	0.81	0.93	0.88	0.83	0.89	0.89	0.89
458	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
760	0.40	0.32	—	0.37	0.41	0.37	0.37	0.40	0.37	0.39
790										

In this Table, in order to bring out the fact that the depolarised lines are not affected while the polarised lines are largely affected before the instrument correction is applied, the intensity of a depolarised line in one of the modes of illumination is taken as unity and the rest compared with that. In Tables 2, 3 and 4 are given the relative intensities of Raman lines obtained by comparing the integrated intensities and after applying the instrument correction.

In these Tables the intensity of a well polarised line is taken as unity and the rest compared with that as has generally been done by the earlier authors.

The intensities of the Raman lines in CCl_4 , CHCl_3 and C_6H_6 using the two different modes of illumination and the linearly polarised incident light are given in Table 5. The values given are after applying the instrument correction.

Table 3. *Chloroform*

ν cm^{-1}	DHAR	A. V. RAO	CHIEN and BENDER	RANK	MARRINAN and SHEPPARD	Present Authors		
						Arc on side	Arc on top	Average
261	2.27	1.19	1.33	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
363	1.68	0.91	1.0	0.88	0.90	0.98	0.95	0.97
668	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
762	0.71	0.24	0.59	0.70	0.75	0.75	0.75	0.75
1217	—	0.14	0.19	0.19	0.19	0.24	0.24	0.24
3019	—	0.32	0.39	0.38	0.45	0.42	0.42	0.42

Table 4. *Benzene*

ν cm^{-1}	DAURE	CARRELLI and WENT	DHAR	A. V. RAO	ANGUS et al. ¹⁶	VENKATES- WARLU	CHIEN and BENDER	RANK	Present Authors
606	—	0.12	0.37	0.10	0.18	0.14	0.13	0.12	0.14
850	—	0.09	0.20	0.05	0.09	0.06	0.06	0.04	0.09
992	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1176	0.30	0.22	0.47	0.11	0.20	0.17	0.14	0.18	0.24
1584	—	—	—	—	0.17	0.07	—	0.13	0.12
1605	0.50	0.17	0.40	0.06	0.14	0.10	0.14	0.09	0.12
3047	—	—	—	—	—	—	—	0.45	—
3063	1.40	0.61	—	0.37	0.78	0.88	0.68	0.74	1.22

Table 5. *Relative intensities using polarised incident light*

$\Delta \nu$ cm ⁻¹	CCl ₄				$\Delta \nu$ cm ⁻¹	CHCl ₃				$\Delta \nu$ cm ⁻¹	C ₆ H ₆			
	$\parallel l$		$\perp r$			$\parallel l$		$\perp r$			$\parallel l$		$\perp r$	
	A	B	A	B		A	B	A	B		A	B	A	B
217	0.80	0.80	0.87	0.89	261	1.0	1.0	1.0	1.0	606	0.18	0.12	0.13	0.16
313	1.0	1.0	1.0	1.0	363	0.36	0.57	0.95	0.99	850	0.14	0.08	0.05	0.04
458	0.27	0.45	1.62	1.89	668	0.27	0.39	1.08	1.14	992	1.0	1.0	1.0	1.0
760					762	0.44	0.42	0.48	0.48	1176	0.33	0.32	0.22	0.23
790	0.35	0.40	0.31	0.30	1217	0.13	0.12	—	—	1584				
					3019	0.19	0.21	0.38	0.40	1605	0.14	—	0.14	—
										3047				
										3063	1.0	1.02	0.98	1.02

A = Arc on side; B = Arc on top.

$\parallel l$ = Incident light polarised with the electric vector vibrating in a plane parallel to the axis of the Raman tube.

$\perp r$ = Incident light polarised with the electric vector vibrating in a plane perpendicular to the axis of the Raman tube.

¹⁶ ANGUS, W.R., C.K. INGOLD and A.H. LECKIE: J. Chem. Soc. 925, 1936.

Standard intensities

The integrated intensities given in Tables 2 to 5 in the case of CCl_4 , CHCl_3 and C_6H_6 have been reduced to the standard intensity scale following BERNSTEIN and ALLEN and LONG et al. and are given in Table 6. Comparing the intensity of a line in any liquid with the intensity of the

Table 6. *Standard Intensities of Raman Lines in CCl_4 , CHCl_3 and C_6H_6*

Liquid	Refractive index	Line	Class	P_i			S					
				LONG et al.	Present Authors		RANK	WELSH et al. ¹⁷	BERNSTEIN and ALLEN	LONG et al.	Present Authors	α'
					U. P.	P*						
CCl_4	1.456	217	E	0.085	0.063	0.084	0.061	0.073	0.074	0.085	0.063	
		313	F_2	0.114	0.093	0.112	0.097	0.094	0.103	0.114	0.093	
		458	A_1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		785	F_2	—	0.273	0.231	0.277	0.347	0.264	—	0.273	
CHCl_3	1.441	261	E	0.152	0.093	0.122	0.082	0.122	0.082	0.096	0.069	
		363	A_1	0.447	0.393	0.388	0.290	0.403	0.286	0.283	0.297	0.545
		668	A_1	1.00	1.00	1.00	0.826	0.874	0.624	0.633	0.669	0.818
		762	E	0.431	0.251	0.259	0.189	0.252	0.194	0.273	0.158	
		1217	E	0.221	0.141	—	0.096	0.119	0.095	0.140	0.120	
		3019	A_1	4.140	2.630	2.757	2.020	2.860	1.990	2.620	1.760	1.327
C_6H_6	1.497	606	E	—	0.021	0.036	0.080	—	0.080	—	0.089	
		850	E	—	0.017	0.017	0.050	—	0.060	—	0.064	
		992	A_1	—	1.00	1.00	4.770	—	4.770	—	4.470	2.114
		1176	E	—	0.083	0.090	0.330	—	0.310	—	0.380	
		1584	E	—	0.120	0.120	0.550	—	0.620	—	0.586	
		1605	E	—	—	—	—	—	—	—	—	
		3047	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		3063	A_1	—	4.590	4.570	20.00	—	23.430	—	20.050	4.480

* U.P. = Unpolarised incident light.

P = Incident light polarised with the plane of polarisation perpendicular to the axis of the Raman tube.

total symmetric line $\Delta\nu = 458 \text{ cm}^{-1}$ of CCl_4 , BERNSTEIN and ALLEN expressed the standard intensity S as

$$S = \frac{I}{I_{458}} \cdot \frac{1 + \rho_{458}}{1 + \rho_{\text{obs}}} \cdot \frac{n^2}{n_{\text{CCl}_4}^2} \cdot \frac{\sigma_{\Delta\nu}}{\sigma_{458}} \cdot \frac{R(n)}{R_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{M}{d} \cdot \left(\frac{d}{M} \right)_{\text{CCl}_4} \times \\ \times \frac{\Delta\nu}{458} \cdot \left(\frac{\nu - 458}{\nu - \Delta\nu} \right)^4 \cdot \frac{1 - e^{-\frac{1.44 \Delta\nu}{T}}}{1 - e^{-\frac{1.44 \times 458}{T}}} = \frac{(45\alpha'^2 + 7\gamma'^2)_{\Delta\nu}}{(45\alpha'^2 + 7\gamma'^2)_{458}}$$

where I/I_{458} is the ratio of the integrated intensities of the line in question and the 458 cm^{-1} line of CCl_4 ,

¹⁷ WELSH, H. L., M. F. CRAWFORD, T. R. THOMAS and G. R. LOVE: *Canad. J. Phys.* **30**, 577 (1952).

ρ_{obs} and ρ_{458} are the depolarisation factors of the line and the 458 cm^{-1} line of CCl_4 ,

n and n_{CCl_4} are the refractive indices of the liquid and CCl_4 ,

$\sigma_{A'}$ and σ_{458} are the spectral sensitivities of the phototube at the two regions,

$R(n)$ and R_{CCl_4} are the reflection losses when the liquid and CCl_4 are used, M is the molecular weight, d is the density and T is the absolute temperature in $^\circ\text{K}$.

In the last column of Table 6 are given the values of α' in the case of the well polarised lines taking γ' , the derived anisotropy, in such cases to be negligible.

LONG et al. have modified the above expression derived by BERNSTEIN and ALLEN by taking into account the degeneracy of the line.

In the present investigation, intensities have been deduced both by taking a line in the same liquid as reference (P_i) and taking the 458 cm^{-1} line of CCl_4 as standard (S) for comparison of the intensities of various lines in different liquids, the corrections due to refractive index, reflection loss and molar concentration being applied in the latter case.

Standard intensity values deduced, using the expression derived by BERNSTEIN and ALLEN and modified by LONG et al., from the values presented in Tables 2 to 5 for unpolarised and linearly polarised ($\perp \gamma$) incident light are given along with the earlier values which have been reduced to the standard intensity scale in a manner similar to that used in the present investigation. It can be seen from Table 6 that the intensities of Raman lines obtained by the authors in this investigation using the photographic photometric method and reduced to the standard values are in general agreement with those obtained by the earlier workers using photoelectric photometric method.

In Table 7 are presented the values of standard intensities obtained in the case of the liquids C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. The values of the depolarisation factors have been taken from Landolt-Bornstein Tables¹⁸ in the case of C_2Cl_4 and $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ and from CABANNES¹⁹ in the case of $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. CABANNES has given an approximate estimate of the intensities of the various lines in the case of the cis and trans dichloroethylenes. According to his values, the lines at 3072 , 712 and 1181 cm^{-1} in the case of the cis form have intensities in the order $3072, 712 > 1181$ while in the case of the trans configuration, the corresponding lines at 3070 , 848 and 1271 cm^{-1} have intensities in a different order, $1271 > 3070, 848$. The order which the intensities of the lines in the two forms follow is also supported by the results of the present investigation excepting that

¹⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Tables. Berlin: Springer 1935.

¹⁹ CABANNES, J.: J. Chim. Phys. **35**, 1 (1938).

Table 7. *Standard Intensities of Raman lines in C_2Cl_4 , $C_2H_2Cl_2$ and $C_2H_4Cl_2$*

Liquid	Refractive index	Line	Integrated intensity	Standard intensity	α'
C_2Cl_4	1.506	236	0.554	0.135	0.782
		345	0.267	0.113	
		445	0.640	0.611	
		509	0.191	0.138	
		1569	0.580	2.280	1.510
$C_2H_2Cl_2$ (trans)	1.451	349	0.460	0.203	0.476
		848	0.135	0.226	
		1270	0.330	0.820	
		1576	0.350	1.278	
		3070	0.330	2.727	1.650
$C_2H_2Cl_2$ (cis)	1.451	712	0.230	0.313	0.560
		1181	0.150	0.239	0.489
		1589	0.295	0.970	0.985
		3072	0.330	2.535	1.592
$C_2H_4Cl_2$	1.444	302	0.230	0.083	0.703
		653	0.426	0.494	
		753	0.540	0.616	
		943	0.080	0.149	
		2958	0.510	4.500	2.121

Table 8. *Standard Intensities of Raman lines in C_6H_5Cl , $C_6H_5CH_3$ and $C_6H_5CH_2OH$*

Liquid	Refractive index	Line	Integrated intensity	Standard intensity	α'
C_6H_5Cl	1.527	194	0.490	0.094	0.854
		293	0.080	0.027	
		418	0.410	0.358	
		612	0.130	0.134	
		700	0.360	0.729	
		1001	0.897	3.004	
		1022	0.408	1.243	
		1080	0.490	1.700	
		1155	0.080	0.183	
		1581	0.326	1.095	
$C_6H_5CH_3$	1.493	3066	1.190	14.975	3.860
		522	0.290	0.344	1.679
		622	0.163	0.174	
		788	0.636	1.560	
		1003	0.848	2.816	
		1022	0.326	0.948	
		1584	0.424	1.408	
$C_6H_5CH_2OH$	1.534	1605			0.972
		3054	1.092	13.768	
		1001	0.831	2.816	
		1029	0.163	0.465	
$C_6H_5CH_2OH$	1.534	3050	1.076	13.544	3.678

in the case of the lines 1271 and 3070 in the trans configuration the integrated intensities are found to be the same.

Table 8 contains values of standard intensities obtained in the case of the liquids C_6H_5Cl , $C_6H_5CH_3$ and $C_6H_5CH_2OH$. As the depolarisation factors of the Raman lines in the case of $C_6H_5CH_2OH$ are not readily available, they have been obtained in the present investigation and are used.

Table 9. *Derived polarisability of characteristic bonds*

Substance	C—Cl							
	Aliphatic							Aromatic
	CCl_4	$CHCl_3$	C_2Cl_4	$C_2H_2Cl_2$ (cis)	$C_2H_2Cl_2$ (trans)	$C_2H_4Cl_2$ (cis)	$C_2H_4Cl_2$ (trans)	C_6H_5Cl
Frequency	458	668	445	712	848	653	753	700
α'	1	0.82	0.78	0.56	0.48	0.70	0.78	0.85

Substance	C=C			C—C				
	Aliphatic			Aliphatic	Aromatic			
	C_2Cl_4	$C_2H_2Cl_2$ (cis)	$C_2H_2Cl_2$ (trans)	$C_2H_4Cl_2$	C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2OH$
Frequency	1569	1589	1576	943	992	1001, 1022	1003, 1022	1004, 1029
α'	1.51	0.99	1.13	0.39	2.11	1.73, 1.11	1.68, 0.97	1.68, 0.68

Substance	C—H							
	Aliphatic				Aromatic			
	$CHCl_3$	$C_2H_2Cl_2$ (cis)	$C_2H_2Cl_2$ (trans)	$C_2H_4Cl_2$	C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2OH$
Frequency	3019	3072	3070	2958	3047, 3067	3066	3054	3050
α'	1.33	1.59	1.65	2.12	4.48	3.87	3.71	3.68

As already stated, the values of α' , the first order derivative of polarisability have been obtained from the standard intensities of well polarised lines in the case of the liquids investigated here. This is based on the assumption that the derived anisotropy is negligible. In the case of lines which are polarised but having ρ values appreciable, this assumption is not quite valid. These values of α' corresponding to total symmetric stretching vibrations of characteristic bonds, viz. C—Cl, C=C, C—C and C—H in the liquids studied, are presented in Table 9.

From the results given in Tables 6 to 9, the following conclusions may be qualitatively drawn:

1. The intensities of lines characteristic of the bonds C—Cl, C—C and C—H are larger in the case of the aromatic compounds than in the case of the aliphatic compounds.

Table 10. *Standard Intensities of Raman lines using the 313 cm⁻¹ line of CCl₄ as standard*

Liquid	Line	ρ	Integrated intensity	Standard intensity	γ'
CCl ₄	217	0.87	0.80	0.677	0.823
	313	0.85	1	1	1
	458	0.06	1.12	10.75	
	785	0.85	0.86	2.935	1.713
CHCl ₃	261	0.87	0.73	0.742	0.861
	363	0.17	0.61	3.192	
	668	0.07	0.56	7.192	
	762	0.87	0.39	1.699	1.304
	1217	0.83	0.16	1.290	1.136
	3019	0.27	0.25	18.920	
C ₆ H ₆	606	0.85	0.23	0.957	0.978
	850	0.87	0.11	0.688	0.829
	992	0.07	1.83	48.053	
	1176	0.76	0.44	4.085	2.021
	1584				
	1605	0.80	0.46	6.3	2.510
	3047				
	3063	0.35	2.23	215.53	
C ₂ Cl ₄	236	0.84	0.62	1.451	1.205
	345	0.89	0.30	1.214	1.102
	445	0.20	0.72	6.568	
	509	0.90	0.214	1.484	1.219
	1569	0.43	0.65	24.51	
C ₂ H ₂ Cl ₂ (trans)	349	0.29	0.515	2.182	
	848	0.09	0.15	2.429	
	1270	0.21	0.37	8.815	
	1576	0.10	0.39	13.738	
	3070	0.20	0.37	29.315	
C ₂ H ₂ Cl ₂ (cis)	712	0.06	0.26	3.365	
	1181	0.69	0.17	2.569	1.603
	1589	0.19	0.33	10.427	
	3072	0.27	0.37	27.251	
C ₂ H ₄ Cl ₂	302	0.30	0.26	0.892	
	653	0.16	0.48	5.31	
	753	0.41	0.60	6.622	
	943	0.14	0.09	1.602	
	2958	0.08	0.57	48.375	
C ₆ H ₅ Cl	194	0.87	0.55	1.01	1.005
	293	0.86	0.09	0.29	0.539
	418	0.32	0.46	3.848	
	612	0.89	0.15	1.44	1.2
	700	0.12	0.40	7.837	
	1001	0.06	1.0	32.25	
	1022	0.19	0.46	13.362	
	1080	0.10	0.55	18.275	
	1155	0.88	0.09	1.967	1.403
	1581	0.87	0.36	11.771	3.431
	3066	0.32	1.33	160.98	

Table 10 (*Continued*)

Liquid	Line	ρ	Integrated intensity	Standard intensity	γ'
$C_6H_5CH_3$	522	0.34	0.32	3.698	1.367
	622	0.85	0.18	1.87	
	788	0.08	0.71	16.77	
	1003	0.07	0.95	30.27	
	1022	0.27	0.36	10.19	3.891
	1584	0.92	0.47	15.14	
	1605	0.34	1.22	148.0	
$C_6H_5CH_2OH$	1001	0.11	0.93	30.27	
	1029	0.27	0.18	5.0	
	3050	0.29	1.2	145.6	

2. The intensity of the line due to C—H stretching vibration is greater in the case of benzene, having greater symmetry, than in the case of the monosubstituted benzenes. The intensity of this line is almost the same in the various monosubstituted benzenes studied. A similar observation can be made with regard to the C—C lines at 992, 1001, 1003 and 1001 cm^{-1} in benzene, chlorobenzene, toluene and benzyl alcohol respectively.

3. Between the *cis* and the *trans* dichloroethylenes, the intensity of the line corresponding to C=C stretching vibration is greater in the case of the *trans* configuration possessing a centre of symmetry.

4. Among CCl_4 , $CHCl_3$ and CH_2Cl_2 ¹³, the intensity of the line due to C—Cl stretch is more in the case of CCl_4 than in the other two cases, presumably due to the greater symmetry of that molecule. Similarly, the intensity of the C—Cl line is greater in the case of C_2Cl_4 than in the case of the two forms of $C_2H_2Cl_2$. The intensity of the C—Cl line is greatest in the case of CCl_4 .

Results regarding further work which is in progress in this direction will be reported later.

The choice of the line 458 cm^{-1} of CCl_4 as standard for comparison has been found to be less convenient by the Russian workers as its contour is not typical. Therefore the line at 313 cm^{-1} in CCl_4 has been chosen and standard intensities have been obtained relative to this line also. Such a procedure facilitates the calculation of the derived anisotropy, γ' , in the case of the depolarised lines relative to that of 313 cm^{-1} in CCl_4 taken as unity and those values have been calculated and presented in Table 10.

One of the authors (G.T.) is thankful to the Government of India for the award of a research scholarship.

From the Annamalai University, Annamalaiagar, South India

Intensity Studies in Raman Effect

Part II. On the wing accompanying the Rayleigh line in liquids and liquid mixtures

By

K. VENKATESWARLU and G. THYAGARAJAN

With 3 Figures in the text

(Eingegangen am 15. August 1958)

The distribution of intensity in the wing accompanying the Rayleigh line in CS_2 , C_6H_6 and CHCl_3 has been studied for two different modes of illumination of the Raman tube and using unpolarised and linearly polarised incident light. Investigation of the wing in the case of six binary mixtures has also been made and the results show deviation of intensity from proportionality to concentration in some cases. In all the cases studied, the position of maximum intensity in the wing is shifted to 4 to 6 cm^{-1} from the centre of the Rayleigh line. Further a line at 73 cm^{-1} has been recorded in all the cases and it has been concluded that this line has not got any relationship with the nature of the wing.

Introduction

The occurrence of a diffuse wing on either side of the Rayleigh line in the spectra of light scattered by liquids was first observed by RAMAN and KRISHNAN¹ and its origin was attributed to rotational Raman scattering. In the subsequent years, the wing offered an interesting study because of the discrepancies observed between the theoretical predictions and the experimental results in the matter of intensity distribution and its extent. BHAGAVANTAM² has developed the theory of rotational Raman effect for diatomic gaseous molecules and PLACZEK and TELLER³ for polyatomic molecules. BHAGAVANTAM⁴, proceeding on the assumption that the results of his theory would yield the same pattern of intensity distribution for heavy molecules like benzene as would be obtained using the theory of PLACZEK and TELLER so far as the unresolved wing is concerned, expected the following features for the wing in the case of benzene: The wing should start with zero intensity at the centre, gradually increase in intensity till it reaches a maximum at about 18 wavenumbers and then fall off somewhat abruptly and vanish at about 60 wavenumbers.

¹ RAMAN, C.V., and K.S. KRISHNAN: Nature, Lond. **122**, 882 (1929).

² BHAGAVANTAM, S.: Ind. J. Phys. **6**, 319 (1931).

³ PLACZEK, G., and E. TELLER: Z. Physik **81**, 209 (1933).

⁴ BHAGAVANTAM, S.: Ind. J. Phys. **8**, 197 (1933).

The experimental study of the wing in liquids has been made by WEILER⁵, RANGANADHAM⁶, BHAGAVANTAM and RAO⁷, RAO⁸, GROSS and VUKS⁹, ROUSSET¹⁰, SIRKAR and his coworkers¹¹⁻¹⁴ and by BAPAYYA^{15,16}. WEILER has obtained very large concentration of intensity close to the Rayleigh line. RANGANADHAM has observed that in the case of benzene the intensity of the wing is maximum at the centre of the Rayleigh line, gradually falls off and becomes inappreciable after 60 wavenumbers. BHAGAVANTAM and RAO have found that in benzene the maximum is not shifted from the centre of the Rayleigh line. The fall in intensity is very rapid till 20 wavenumbers from the centre, gradual afterwards and the wing persists upto 130 wavenumbers. Only SIRKAR and MAITI have reported that the intensity distribution in the wing in the case of liquid benzene is in accordance with the theory of rotational Raman scattering. However, the extent of the wing has been found to be 120 wavenumbers. The main differences between the results of these investigations and the theoretical predictions lie in three respects: 1. the intensity in the region close to the Rayleigh line, 2. the position of maximum intensity and 3. the extent of the wing. Several explanations have been offered to account for the discrepancies between the theoretical and experimental results.

According to GROSS and VUKS, quasi-crystalline groups are assumed to persist in the liquid state and lattice oscillations take place in these groups, but owing to the looseness of these oscillations, a diffuse wing is formed so that the major portion of the wing has its origin in the vibrational Raman effect. BHAGAVANTAM has concluded from the results of his investigations that the entire wing cannot be attributed to mere rotation of the molecules. He assumes that the molecules in the liquid are arranged in a quasi-crystalline manner. The quasi-crystalline forces in the liquids composed of heavy molecules hinder free rotation. It has been suggested that oscillatory motions of these quasi-crystalline groups, the nature of which is quite different from the lattice oscillations suggested by GROSS and VUKS, are very imperfectly quantised in liquids

⁵ WEILER, J.: *Z. Physik* **68**, 782 (1931).

⁶ RANGANADHAM, S.P.: *Ind. J. Phys.* **7**, 353 (1932).

⁷ BHAGAVANTAM, S., and A.V. RAO: *Ind. J. Phys.* **8**, 437 (1933).

⁸ RAO, A.V.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **1**, 274 (1934).

⁹ GROSS, E., and M. VUKS: *Nature, Lond.* **135**, 100, 431, 998 (1935).

¹⁰ ROUSSET, A.: *Thesis, Paris*, 1935.

¹¹ SIRKAR, S.C., and B.B. MAITI: *Ind. J. Phys.* **9**, 323 (1935).

¹² SIRKAR, S.C.: *Ind. J. Phys.* **10**, 75 (1936).

¹³ SIRKAR, S.C., and B.K. MOOKERJEE: *Ind. J. Phys.* **10**, 375 (1936).

¹⁴ SIRKAR, S.C., and J. GUPTA: *Ind. J. Phys.* **12**, 35 (1938).

¹⁵ BAPAYYA, K.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **9**, 404 (1939).

¹⁶ BAPAYYA, K.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **10**, 253 (1940).

and are responsible for the extended regions of the so-called rotation wings. CABANNES and ROCARD¹⁷ have pointed out that fluctuation of intermolecular field due to thermal agitation may result in the broadening of the Rayleigh line, the intensity being a maximum at the centre. ROUSSET assumes that in the liquid state, under the action of intermolecular forces, temporary "cybotactic" groups are formed in which the orientation of the axis of rotation is restricted. The result is that the position of maximum intensity in the rotational wing is shifted towards the centre of the Rayleigh line. SARKAR and his collaborators conclude from the results of their investigations that the intensity of the wing is connected with the anisotropy of the molecule and is also determined by the nature of association of the molecule. The portion very near the wing may have its origin in fluctuation of the intermolecular field. In no way can the origin of the wing be traced to the lattice oscillations of the crystalline state.

Recently BRANDMÜLLER¹⁸ has found that a comparison of the profiles of mercury lines before and after scattering from certain organic liquids showed peaks displaced 2 to 4 cm^{-1} on each side of the exciting line and the same has been attributed to hindered rotation in liquids.

In the present investigation the distribution of intensity in the wing in the spectra of CS_2 , C_6H_6 and CHCl_3 has been studied using two different modes of illumination of the Raman tube and for unpolarised and linearly polarised incident light. The wing in the case of six binary liquid mixtures has been studied here and quantitative intensity measurements have been made. The refractive index correction has been taken into consideration in the case of liquid mixtures.

Experimental

The experimental arrangement and the method of computing the intensities are the same as described in part I excepting that in the present case an extremely narrow slit width has been used. The wing has been photometered using a fine spot of light and with great dispersion.

In the case of liquid mixtures, three different concentrations have been studied. The spectra of the pure liquids and of the mixtures have been photographed under identical conditions of exposure. Refractive index measurements have been made using an Abbe refractometer.

Results and Discussion

The distribution of intensity in the wing in the case of the liquids CS_2 , C_6H_6 and CHCl_3 has been determined using the two modes of

¹⁷ CABANNES, J., and Y. ROCARD: *J. de Physique* **10**, 52 (1929).

¹⁸ BRANDMÜLLER, J.: *Z. Physik* **140**, 75 (1955).

illumination, viz. with the arc on the side and on the top of the Raman tube, and using unpolarised and linearly polarised incident light. The results are given in Table 1. The intensity distribution in the two modes of illumination has been found to be nearly the same. Also it has been observed that the two kinds of polarised incident light give rise to the same intensity distribution. Therefore only the average values have been presented.

Table 1

Ir cm^{-1}	CS_2		C_6H_6		CHCl_3	
	U.P.*	L.P.*	U.P.	L.P.	U.P.	L.P.
6	100	100	100	100	100	100
9	82.0	82.5	66.2	60.8	56.0	56.2
12	68.3	64.7	48.0	39.1	38.9	38.1
15	65.5	58.3	38.4	25.0	26.9	19.8
20	62.2	51.9	29.0	19.6	21.2	12.1
25	52.9	37.7	22.8	16.6	14.5	7.3
30	46.7	24.2	18.3	14.2	11.1	5.0
35	39.1	13.3	15.8	12.5	9.6	2.1
40	32.0	6.6	14.1	10.5	7.6	
45	22.5	4.2	12.3	8.7	6.0	
50	16.9	2.0	10.9	6.5	5.0	
60	9.0		9.0	4.3	3.2	
70	5.6		7.3	1.9	2.0	
80	3.2		5.9		1.5	
90	1.5		4.5			
100			3.6			
110			2.5			
120			1.8			
130			0.9			

The following observations are made from the present investigation.

1. The wing has a maximum well separated from the centre of the Rayleigh line in all the cases studied, the separation distance ranging from 4 to 6 cm^{-1} . Such a displacement of the maximum from the centre is an important result of the present investigation and it is in general agreement with the observation made by BRANDMÜLLER.

2. The wing may be divided into two regions: an inner region extending to about 20 to 25 cm^{-1} from the centre and an outer or extended region. The intensity of the wing falls very rapidly in the inner region and thereafter falls very gradually.

3. The fall in intensity in the inner region in the case of CS_2 is less rapid than in C_6H_6 which in turn is less rapid than in CHCl_3 .

4. The intensity in the inner region increases with increasing anisotropy.

* U.P. = Unpolarised incident light.

L.P. = Linearly polarised incident light.

5. The extent of the wing in the case of CS_2 , C_6H_6 and CHCl_3 is 90, 130 and 80 cm^{-1} respectively.

6. There is a general diminution in the intensity and extent of the wing when polarised incident light is used, presumably due to the weak intensity of the incident radiation.

7. There appears a hump in the photometric record at about 73 wave-numbers in the case of CS_2 and CHCl_3 .

8. The wing behaves in the same manner in the two modes of illumination indicating that the wing is depolarised.

The liquid mixtures studied are 1. benzene-methanol, 2. benzene-ethanol, 3. chlorobenzene-methanol, 4. chlorobenzene-ethanol, 5. ben-



Fig. 1. Wing accompanying $\lambda 4047$ in Methanol-benzene mixture (25% by Vol. of methanol)

zene-cyclohexane and 6. acetone-chloroform. Of these, the first four belong to the polar-nonpolar system, the fifth is of the nonpolar-nonpolar type and the sixth is of the polar-polar type. In the first five systems, the wing due to one component is many times more intense than that of the other and the contribution to the intensity of the wing in the mixture due to the weaker wing is therefore negligible. In the last system the wings due to both the liquids have practically the same intensity so that in a mixture of the two, the contribution to the intensity of the wing due to both the liquids is very nearly the same.

The intensities at different portions of the wing of the mixture have been determined relative to the intensity at 5 cm^{-1} in the wing of one of the pure liquids after applying the refractive index correction to obtain the true intensities from the observed values. These values obtained using unpolarised incident light are presented in Table 2. The values of refractive indices for the pure liquids and for the different mixtures are given in parentheses.

The following observations have been made.

1. In all the cases studied the maximum is shifted from the centre of the Rayleigh line, in conformity with the observation made earlier in some liquids (Fig. 1).

2. SIKKAR has shown that in binary mixtures prepared by dissolving certain organic liquids in methyl alcohol, there is an increase in the

Table 2

ν cm ⁻¹	$C_6H_6 + CH_3OH$					$C_6H_6 + C_2H_5OH$					$C_6H_5Cl + CH_3OH$				
	% by Vol. of C_6H_6					% by Vol. of C_6H_6					% by Vol. of C_6H_5Cl				
	100 (1.497)	75 (1.451)	50 (1.404)	25 (1.367)	0 (1.325)	100 (1.497)	75 (1.456)	50 (1.419)	25 (1.387)	0 (1.360)	100 (1.517)	75 (1.472)	50 (1.426)	25 (1.375)	0 (1.325)
5	100	87.7	53.0	54.6	78.3	100	61.4	39.3	29.8	57.1	100	85.8	70.1	71.6	87.6
10	52.5	47.1	28.5	26.1	15.3	47.9	25.4	14.6	11.9	15.0	47.9	41.0	33.5	26.6	7.4
15	30.9	21.6	10.6	7.7	2.0	38.0	21.6	13.0	10.3	9.9	26.9	21.5	13.3	10.3	1.0
20	25.1	15.3	7.3	5.4	1.4	26.3	13.1	8.8	5.7	4.5	16.6	13.8	8.6	5.9	
25	17.4	11.3	5.4	4.1		21.9	11.9	8.0	4.9	3.5	12.9	10.5	6.2	4.4	
30	14.1	8.8	4.6	3.2		17.8	8.8	6.4	3.4	2.3	10.0	7.5	4.8	3.3	
35	11.2	7.3	3.9	2.6		15.9	8.2	6.1	3.1	2.2	8.3	5.9	3.9	2.5	
40	10.0	5.9	3.3	2.3		14.8	8.1	4.9	2.9	1.8	6.3	5.1	3.2	2.0	
45	8.3	5.2	3.0	1.9		12.0	6.2	3.9	2.0	1.3	5.5	4.7	2.8	1.7	
50	7.2	4.7	2.8	1.7		9.3	5.4	3.8	1.9		4.6	3.9	2.4	1.5	
60	5.6	3.8	2.4	1.4		7.2	3.4	2.2	1.1		3.7	3.0	1.8	1.1	
70	4.8	3.3	2.2			4.6	2.7	1.7			3.0	2.5	1.6	1.0	
80	3.4	2.2	1.7			3.5	1.5	1.1			1.8	1.5			
90	2.7	1.8				2.2					1.3				
100	2.1					1.5					1.0				
110	1.7					1.1					0.9				

Table 2 (Continued)

ν cm ⁻¹	$C_6H_5Cl + C_2H_5OH$					$C_6H_6 + C_6H_{12}$					$CHCl_3 + (CH_3)_2CO$				
	% by Vol. of C_6H_5Cl					% by Vol. of C_6H_6					% by Vol. of $CHCl_3$				
	100 (1.517)	75 (1.480)	50 (1.439)	25 (1.400)	0 (1.360)	100 (1.497)	75 (1.471)	50 (1.452)	25 (1.434)	0 (1.419)	100 (1.441)	75 (1.416)	50 (1.397)	25 (1.375)	0 (1.354)
5		75.6	56.8	60.3	51.9	100	96.5	87.7	76.3	100	100	119.3	116.2	117.9	114.4
10		39.7	28.4	28.2	14.7	47.9	43.1	41.0	36.6	27.0	31.6	35.1	34.3	33.3	35.2
15		15.9	11.4	9.3	3.1	37.1	35.9	32.5	23.0	14.8	26.3	23.2	22.6	24.1	26.1
20		11.2	7.7	5.4	1.6	31.6	29.8	24.7	17.1	9.3	19.5	16.4	18.0	17.8	20.2
25		7.7	6.0	3.9	1.0	27.5	24.2	18.3	13.8	6.0	15.5	12.4	12.4	12.6	13.7
30		6.4	4.9	3.1	0.8	23.4	20.7	15.6	10.3	4.7	12.6	10.6	10.8	10.5	12.2
35		5.0	3.9	2.4		20.0	17.2	13.2	8.2	3.7	9.8	8.4	8.6	8.7	10.2
40		4.1	3.5	2.1		17.0	16.0	11.6	6.9	3.1	8.5	6.9	7.2	7.4	8.3
45		3.8	3.1	1.7		15.5	14.0	9.6	5.8	2.3	6.9	6.0	6.4	6.1	7.1
50		3.5	2.7	1.5		14.8	12.4	8.7	5.4	1.8	6.2	5.5	5.6	5.4	6.6
60		2.7	2.2	1.2		11.8	9.8	6.2	3.7	1.1	4.6	4.0	4.3	4.3	5.0
70		2.6	1.9			9.6	8.6	5.5	3.0						
80		1.2				6.8	5.6	3.2			2.5	2.5	2.7	2.7	3.1
90		1.0				5.1	4.1	2.1			1.7	2.0	2.0	2.0	2.6
100						4.2	3.1	1.0							
110						2.8	1.9								

intensity of the wing in the case of the solution when exposure conditions are so arranged that the intensity of a vibrational Raman line in the case of the solution is the same as in the case of the pure liquid.

In this investigation, it has been found 1. there is a diminution in the intensity of the wing in the cases of benzene-methanol, benzene-ethanol and acetone-chloroform, 2. there is no deviation from proportionality to concentration in the cases of chlorobenzene-ethanol and chlorobenzene-ethanol and 3. there is an increase in intensity in the case of benzene-cyclohexane, after taking into consideration the volume concentration and the refractive index correction.

From what has been outlined above, the wing may be looked upon as consisting of three parts. The first part is the region that starts from the centre of the Rayleigh line and extends upto about 6 wavenumbers, increasing in intensity and having a maximum at 4 to 6 wavenumbers. The second is the inner region covering upto about 20 to 25 wavenumbers and the third is the outer or extended region. The shift of the maximum from the centre but not to the extent expected on the basis of the theory of rotational Raman effect, may be due to hindered rotation of the heavy molecules of the liquid state. The intensity of the inner region is in accordance with the anisotropy of the molecule, increasing with increasing anisotropy. It is this region of the wing which has shown an increase in intensity upon heating according to the observations made by GROSS and VUKS and by BAPAYYA. Therefore it may be concluded that the region of the wing extending upto about 25 wavenumbers is due to rotational Raman effect.

Regarding the extended region, SARKAR is of opinion that the origin of this part is to be found in the anisotropy and association character and not in the oscillations of quasi-crystalline groups. The assumption of quasi-crystalline nature of the liquid has been proved to be incorrect from his observation that the intensity in the case of the solution has increased compared to that in the case of the pure liquid. However, in certain cases, the vibrational Raman line may decrease in intensity in the solution thus deviating from proportionality to concentration. The wing may also decrease but not to the same extent as the vibrational line with the result that if the exposure conditions are so arranged as to record the vibrational line with equal intensity, the wing may naturally show an increase in intensity. The results of the present investigation in the mixtures indicate that there is a decrease in some cases. In these cases the vibrational Raman lines also show a decrease in intensity¹⁹. It may be pointed out that the lattice oscillations in the case of the crystals are replaced by the wing in the molten state indicating that the origin is to be traced in the quasi-crystalline nature of the liquid state. Further, the fact that the extended region of the wing is also depolarised to the limit may be due to the non-total-symmetrical

¹⁹ KRISHNA PILLAI, M. G. : Thesis, Annamalai University, 1958.

oscillations taking place. The effect of temperature on this portion of the wing as studied by BAPAYYA¹⁵ has also revealed that this portion behaves in the same manner as the vibrational lines. Therefore the

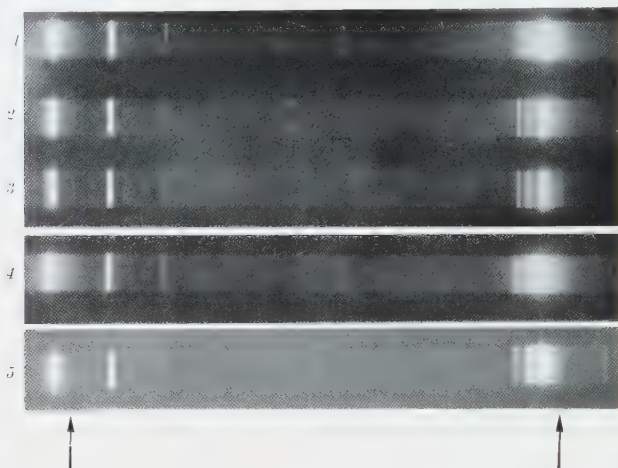


Fig. 2. 1, 2, 3 Ethanol-benzene mixture 50, 75 and 100% by Vol. of ethanol respectively; 4 Methanol-benzene mixture 25% by Vol. of Methanol; 5 Chloroform

occurrence of this part of the wing is to be attributed to the random, unquantised and asymmetric oscillations of the quasi-crystalline groups.



Fig. 3. Wing accompanying λ 4358 in Chloroform

In the case of liquids and liquid mixtures investigated for the study of the wing accompanying the Rayleigh line, it has been observed that in almost all the cases a line, showing a prominent hump in the photometric record, has been recorded at about 73 cm^{-1} (Figs. 2 and 3). It is more prominent in the cases where the intensity of wing is rather weak. It has been recorded both for 4358 and 4047 excitations and also when

different instruments have been used, like the Hilger E 612 and E 495 spectrographs employed in the present investigation. At it is occurring at about the same position in almost all the cases studied, both pure liquids and liquid mixtures, in this investigation and in CS_2 , CHCl_3 and C_{10}H_8 recorded by SARKAR, it is felt that the occurrence of this might not be a characteristic property of the substance and not having much relationship to the problem of the wing but it may be due to slit width effects caused by the extremely narrow slits used both by SARKAR and in this investigation. It has been observed here that as the slit width has been increased that line fades out. The fact that such a line has not been recorded by the earlier investigators except SARKAR, might perhaps be due to the comparatively wider slits they might have used.

One of the authors (G. T.) wishes to express his thanks to the Government of India for the award of a research scholarship.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Kernspektroskopische Untersuchungen an Ag—Cd¹¹⁰ und Sb—Te¹²⁴

Von

EDMUND BOSCHITZ

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. September 1958)

In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe von Koinzidenzspektren, aufgenommen mit einem 100-Kanal-Impulshöhenanalysator und einem Slow-fast-Koinzidenzkreis ($2\tau = 25 \cdot 10^{-9}$ s), die noch ungenügend gesicherten Energieschemata der Kerne Ag—Cd¹¹⁰ und Sb—Te¹²⁴ überprüft. Mit ähnlicher apparativer Anordnung (an Stelle des 100-Kanal-Analysators Verwendung eines zweiten Einkanalanalysators) werden die Winkelkorrelationen von drei Kaskaden gemessen und daraus in dem Termschema von Cd¹¹⁰ dem 1,52 MeV-Niveau Spin 2, bei Te¹²⁴ dem 2,28 MeV- und dem 2,70 MeV-Term jeweils der Spin 3 zugeordnet.

A. Einleitung

Bei der Analyse kompliziert zusammengesetzter Spektren (beispielsweise den (n, γ) -Spektren) ergeben sich nach wie vor große Schwierigkeiten, da trotz genauer Messungen mit magnetischen Spektrometern die Einordnung der Quantenenergien in das Zerfallsschema nicht ohne Willkür ist. Eindeutige Aussagen über die Lage der Energieniveaus lassen sich durch Koinzidenzmessungen machen. Aus diesem Grunde wurde eine Apparatur entwickelt, die bei hoher γ -Empfindlichkeit der Zähler, gutem spektroskopischen Auflösungsvermögen und einer für NaJ(Tl)-Kristalle bestmöglichen Koinzidenzauflösung durch koinzidenzspektroskopische — und γ - γ -Winkelkorrelationsmessungen kompliziertere Spektren zu untersuchen gestattet.

Das Meßprinzip der *Koinzidenzspektroskopie* ist dabei das Folgende:

Zwei γ -Zähler weisen die von einem Präparat ausgehenden koinzidierenden Quanten nach. Der eine Zähler Z_A , „Auswahlzähler“ genannt, wählt mit Hilfe elektronischer Geräte aus dem von ihm registrierten γ -Spektrum entweder eine einzige Quantenenergie (differentielle Einstellung des Einkanalanalysators) oder alle die Energien, die größer als eine vorgegebene Grenze sind, aus (integrale Einstellung). Der zweite Zähler Z_S , als „Spektroskopierzähler“ bezeichnet, liefert in einem Impulshöhenanalysator nur die Quantenenergien seines Spektrums, die mit den im Auswahlkreis aussortierten koinzidieren. Die Gesamtheit dieser im Analysator aufgezeichneten Energien wird Koinzidenzspektrum genannt. Aus dem Aussehen dieses Koinzidenzspektrums in Abhängigkeit von den

zur Koinzidenz zugelassenen γ -Linien von Z_A lassen sich die Koinzidenzbeziehungen im Energieschema ablesen. Wird Z_A auf große Quantenenergien eingestellt, so bleibt für Z_S nur eine kleinere Gesamtenergie und damit ein einfacheres Spektrum übrig.

Bei den folgenden *Winkelkorrelationsmessungen* wird eine Energieauswahl koinzidierender γ -Quanten in beiden Zählern vorgenommen, wodurch weitgehend auch dann eindeutige Korrelationsmessungen möglich werden, wenn mehrere Kaskaden in dem zu untersuchenden Termschema vorhanden sind.

Mit solchen Anordnungen wurden die noch ungenügend gesicherten Anregungsniveaus von Cd¹¹⁰ und Te¹²⁴ einer Klärung unterzogen.

B. Koinzidenzspektroskopische Messungen

I. Varianten des Verfahrens und Störeinflüsse

Entsprechend dem in der Einleitung dargelegten Meßprinzip wird in einem Zähler (Z_A) eine Auswahl an Quantenenergien getroffen. (Dies geschieht durch einen Einkanalanalysator, der bei differentieller Einstellung nur eine, bei integraler mehrere Quantenenergien oberhalb eines festgelegten Diskriminatorniveaus erfaßt). Bei der Analyse eines Spektrums, das mit einem oder mehreren Quanten koinziiert, ergeben sich zwei Möglichkeiten.

Einmal wird das integral eingestellte Diskriminatorniveau bei den größten Quantenenergien beginnend schrittweise so erniedrigt, daß jeweils Quanten mit kleinerer Energie erfaßt werden. Im Koinzidenzspektrum wird dann mit jeder Diskriminatoreinstellung, bei der eine neue Koinzidenzlinie in Z_A vom Einkanalanalysator durchgelassen wird, eine Veränderung und damit eine Koinzidenzbeziehung ersichtlich.

Andererseits kann bei differentieller Einstellung des Einkanalanalysators eine Linie nach der anderen im Spektrum des Auswahlzählers ausgeblendet und die zugehörigen Koinzidenzspektren im Impulshöhenanalysator nachgewiesen werden.

Beide Möglichkeiten wurden untersucht; die erste aber als besser festgestellt, da bei integraler Durchlässigkeit des Diskriminators die Zahl der zugelassenen Quantenenergien eindeutig festliegt, bei der zweiten Methode hingegen mit jeder Kanaleinstellung auch Impulse gezählt werden, die vom Compton-Effekt energiereicherer Quanten herrühren und undefinierte Beiträge nicht gewünschter Energien liefern. Da bei großen NaJ (Tl)-Szintillationskristallen die Photolinien gegenüber dem Compton-Untergrund stärker ausgeprägt sind — wie im nächsten Abschnitt begründet wird —, ist bei Verwendung solcher auch die zweite Methode anwendbar.

Besteht das zu untersuchende Spektrum aus wenigen gut trennbaren Linien, so ist eine Koinzidenzaussage leicht zu treffen. Setzt sich das Spektrum aus vielen Linien zusammen, so wird unter Umständen eine Analyse sehr schwierig. In Fällen, wo Quantenenergien so wenig voneinander verschieden sind, daß mit einem Szintillationszähler die Auflösung nicht mehr gelingt (vgl. Cd^{110}), die Intensitäten aber von der gleichen Größenordnung sind, können bei vorsichtiger integraler Abtastung des Spektrums im Auswahlzähler aus der resultierenden Veränderung der Linienform im Spektrum von Z_5 eindeutige Aussagen über einzelne Quanten möglich sein. Die Notwendigkeit einer zuverlässigen, stabilen Apparatur sei in diesem Zusammenhang hervorgehoben.

An Störeinflüssen bei den Messungen sind zu nennen:

a) Störende Koinzidenzen durch Compton-Streustrahlung von Zähler zu Zähler. — Günstigerweise liegt die Energie der Streuquanten in dem Energiebereich $< 0,3$ MeV. Das ist bei der vorhandenen Einstellung der Koinzidenzstufe ohnehin die unterste Grenze für die Messung kleiner Energien. Durch vorhandene Bleikappen auf den Zählern wurde der Einfluß der Streuquanten stark vermindert.

b) Unangenehmer und bei großen Raumwinkeln zu erheblichen Störungen Anlaß gebend ist eine andere Erscheinung, die besonders bei angeregten Kernen mit mehreren Kaskaden hervortritt. Angenommen, das integrale Diskriminatorniveau des Einkanalanalysators sei so gewählt, daß nur Quantenenergien größer als E im Auswahlzähler zugelassen werden. Existiert in dem Termschema neben der zu untersuchenden Kaskade noch eine konkurrierende Drei- oder Mehrfachkaskade mit großer Intensität, so können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zwei Quanten dieser Kaskade in den Auswahlzähler gelangen. Ist ihre Energiesumme größer als E , so wird im Einkanalanalysator ihre Summe fälschlicherweise als Koinzidenzquant registriert, wodurch im Koinzidenzspektrum das dritte Quant dieser Kaskade nachgewiesen wird. Abhilfe kann, wie es hier geschehen ist, nur durch Verkleinerung des Raumwinkels geschaffen werden.

II. Einzelheiten zur Entwicklung der Apparatur

Für den Aufbau der gesamten Anordnung waren drei Gesichtspunkte wesentlich.

1. *Hochempfindliche Nachweisgeräte.* Bei der Wahl der γ -Strahlungsdetektoren sollte die Forderung nach hoher Ansprechwahrscheinlichkeit mit der eines guten spektroskopischen Auflösungsvermögens vereint werden.

2. *Schnelle Koinzidenz.* Um das Verhältnis der zufälligen zu den echten Koinzidenzen klein zu halten, ist bei Verwendung größerer Präparatstärken gutes Koinzidenzauflösungsvermögen nötig.

3. *Gute Stabilität.* In vielen Fällen lassen sich lange Meßzeiten (viele Stunden) nicht vermeiden, so daß eine hohe Stabilität der Anordnung verlangt werden muß.

Um die in Punkt 1. gestellten Forderungen zu erfüllen, wurden NaJ(Tl)-Kristalle in Verbindung mit Photomultipliern als Nachweisgeräte für die γ -Strahlung benutzt. Wie die Erfahrung zeigt, sind für ein gutes spektroskopisches Auflösungsvermögen große Kristalle günstig. Bei diesen ist die Wahrscheinlichkeit, daß Streuquanten vom Compton-Effekt oder Vernichtungsquanten von der Paarbildung den Kristall verlassen, gering, wodurch auch bei Compton-Effekt und Paarbildung die *gesamte* Quantenenergie an den Kristall abgegeben und damit die Photolinie verstärkt wird. Allerdings erhöht sich durch das große Zählvolumen auch der Nulleffekt beträchtlich. Das kann jedoch durch Bleikappen auf den Kristallen weitgehend verhindert werden. Der zum Spektroskopieren verwendete Kristall hat hier die Größe von 5 cm $\varnothing \times$ 6 cm, der zum Nachweis der koinzidierenden Quanten 4 cm $\varnothing \times$ 2,5 cm. Das Auflösungsvermögen beträgt bei der Cs¹³⁷- γ -Strahlung für die Kristalle etwa 10% bzw. 20%.

Da die Multiplier für „schnelle“ Koinzidenzstufen verwendet werden, ist ein scharfer zeitlicher Einsatz der Impulse nötig. Weiter ist es günstig, schon über einen kleineren Arbeitswiderstand (z. B. $R_A = 20$ k Ω) Impulsgrößen von etwa 50 V oder mehr zu erreichen, weil dann ein Begrenzer („limiter“) ohne zwischengeschaltete „schnelle“ Verstärker verwendet werden kann. Die Type RCA 6810 hat die gewünschte Eigenschaft und wurde deshalb benutzt.

Hinsichtlich der Koinzidenzstufe führten die Erfahrungen über „langsame“ Rossi-Stufen¹ mit einer Auflösungszeit von $2T_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ s und die Entwicklung einer Koinzidenzstufe, bestehend aus EFP 60-Impulsformen² in Verbindung mit einer 6 BN 6-Koinzidenzstufe mit $2T_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ s, schließlich zu einer Schaltung ähnlich der von BELL u. Mitarb.³ Bei den Experimenten mit den zuerst genannten Stufen wurde die Möglichkeit untersucht, ohne „fast-slow“-Anordnung mit Impulsen aus NaJ(Tl)-Zählern (Anstiegszeit $T = 3 \cdot 10^{-7}$ s) eine Auflösungszeit besser als $2T_0 = 10^{-7}$ s zu erhalten. Dazu wurde ein „slow-fast“-Kreis (Prinzip von STANFORD und PIEPER⁴) in Gang gesetzt, doch ergaben die Versuche, daß die Stabilität der Koinzidenzrate über längere Zeit nicht gewährleistet ist. In der Entscheidung, einen „fast-slow“-Kreis mit

¹ ELMORE, W., u. M. SANDS: Electronics Experimental Techniques: McGraw-Hill Book Comp. 1949.

² WELLS, F. H.: Nucleonics **10**, 28 (1952).

³ BELL, R. F., R. L. GRAHAM u. H. E. PETSCH: Canad. J. Phys. **30**, 35 (1952).

⁴ STANFORD, G., u. G. PIEPER: Rev. Sci. Instrum. **26**, 847 (1955).

einer „schnellen“ Stufe nach GARWIN⁵ oder BELL³ anzufertigen, wurde wegen der größeren Einfachheit und Betriebssicherheit letztere vorgezogen.

Die der Koinzidenzstufe angebotenen Impulse werden auf folgende Weise hergestellt:

Die von dem Multiplier am Anodenwiderstand erzeugten Spannungsimpulse, die bei der 14-stufigen Type RCA 6810 bei NaJ(Tl) und einer Quantenenergie von 0,5 MeV etwa 50 V betragen, sperren bereits mit dem ersten Anstieg (in einer Zeit $\sim 10 \mu\text{s}$) eine Verstärkerröhre hoher Steilheit. Das Ergebnis an der Anode dieses Impulsbegrenzers (Röhrentype E 180 F) ist ein Rechteckimpuls mit einer Anstiegszeit von etwa $10 \mu\text{s}$ und einer Länge von 2 bis $5 \mu\text{s}$. Diese Impulse werden am Eingang der Koinzidenzstufe bei dem Überlagern durch eine Verzögerungsleitung auf 10 bis $20 \mu\text{s}$ beschnitten („delayline-clipping“). Die gut erreichbare Auflösungszeit beträgt gemäß der Halbwertsbreite der Auflösungskurve $2T_0 = 12,5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Zum Erreichen sehr guter Stabilität der Zählrate wurde bei einigen Messungen das Auflösungsvermögen bewußt auf $2T_0 = 25 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ verschlechtert.

Der „langsame“ Kreis besteht aus Phasenumkehrstufen, Linearverstärkern, Einkanalanalysatoren, „langsamen“ Koinzidenzstufen, einem linearen „gate“ und einem 100-Kanal-Impulshöhenanalysator der Firma SUNVIC.

Linearverstärker und Einkanalanalysatoren wurden entsprechend den von RIDL (USA) kommerziell erhältlichen Typen selbst angefertigt, wobei Abänderungen in der Koinzidenzschaltung vorgenommen wurden. Der „langsame“ Koinzidenzkreis besteht aus einer Rossi-Stufe mit einem Auflösungsvermögen von etwa $5 \mu\text{s}$.

Wie man dem Blockschaltbild in Fig. 1 entnimmt, braucht man zur Koinzidenzspektroskopie ein lineares „gate“. Bei den unten angegebenen Messungen wurde mit gutem Erfolg das im 100-Kanalanalysator eingebaute „gate“ benutzt.

Das Koinzidenzspektrum kann auf verschiedene Weise registriert werden:

a) Durch einen *Einkanalanalysator*. Das ist eine mühsame Methode und wird nur dort angewendet, wo ein Mehrkanalanalysator nicht zur Verfügung steht.

b) *Photographisch*, durch Graukeilspektroskopie am Oszillographenschirm. Diese Methode, durch geringen Aufwand ausgezeichnet, eignet sich überall dort gut, wo die genaue Kenntnis der Intensitätsverteilung

⁵ GARWIN, R.: Rev. Sci. Instrum. **24**, 618 (1953).

nicht erforderlich ist, ist deshalb aber gerade bei der Untersuchung komplizierterer Spektren ungeeignet. Die mangelnde Stabilität des Spektrometers ist ein zusätzlicher Nachteil. Nach eigenen Erfahrungen blieb eine Apparatur, bestehend aus einem Philips-Oszillographen, stabilisierter Nachbeschleunigungsspannung, stabilisierter Helltastung in einem Raum mit konstanter Temperatur nicht länger als 1 bis 2 Std auf etwa 2% konstant.

c) Als entschieden beste Möglichkeit wurde hier der erwähnte 100-Kanalanalysator eingesetzt, mit dem alle in dieser Arbeit angegebenen Spektren des Zählers Z_S registriert wurden.

Die Forderung nach hoher Stabilität der Gesamtanordnung ist von großer Bedeutung. Um eine 1%ige Konstanz der Gesamtapparatur (das erfordert eine Konstanz auf promille bei Einzelgeräten) zu sichern, wurden die Heizspannungen aller Röhren magnetisch, die Anodenspannungen in den Einkanalanalysatoren doppelt magnetisch, im Multiplier, in den Umkehrstufen sowie bei der Koinzidenzstufe elektronisch stabilisiert. Da Temperaturänderungen von wenigen Grad Celsius die Messungen merkbar beeinflussen, wurde die Raumtemperatur auf $\pm 1^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Durch Kontrollmessungen (Aufnahme von Eichspektren und Impulszählung an kritischen Stellen) in kürzeren Zeitabständen wurde die Konstanz geprüft.

Wichtig bei spektroskopischen Untersuchungen ist die Linearität. Bei der vorliegenden Anordnung ist sie in dem Energiegebiet bis 2 MeV gegeben. Sehr störend auf die Linearität wirken sich im Multiplier und Einkanalanalysator infolge zu großer Intensität Summationsimpulse aus („pile up“). Durch genügend kleine Präparatstärken ließ sich dieser Einfluß klein halten.

III. Beschreibung der Anordnung zur Koinzidenzmessung

In der Fig. 1 ist das Blockschaltbild des gesamten „fast-slow“-Koinzidenzspektrometers zu ersehen. Während die „schnelle“ Koinzidenzstufe alle innerhalb der Auflösungszeit $2T_0 = 25 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ emittierten Quanten registriert, wird über Auswahlzähler, Verstärker 1 und Einkanalanalysator 1 eine oder mehrere Energien durch differentielle oder integrale Einstellung ausgewählt. Genügt ein Koinzidenzquant dieser Energiesortierung, während das zugehörige zweite im Zähler Z_S nachgewiesen wird, so spricht über die „schnelle“ nun auch die „langsame“ Koinzidenzstufe an. Sie öffnet das Tor („gate“) zur Aufnahme des zweiten Quants im Mehrkanalanalysator. Um zeitliche Verzögerungen der einzelnen elektronischen Einheiten auszugleichen, müssen an zwei Stellen Verzögerungsleitungen (Type HH 2500) eingeschaltet werden.

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen, die durch Einsetzen einer Verzögerungsleitung ($T_{\text{Verzögerung}} = 5 \cdot T_{\text{Auflösung}}$) bestimmt wurde, ist bei den verwendeten Präparatstärken — etwa $100 \mu\text{C}$ — kleiner als 10% der echten und wurde summarisch berücksichtigt.

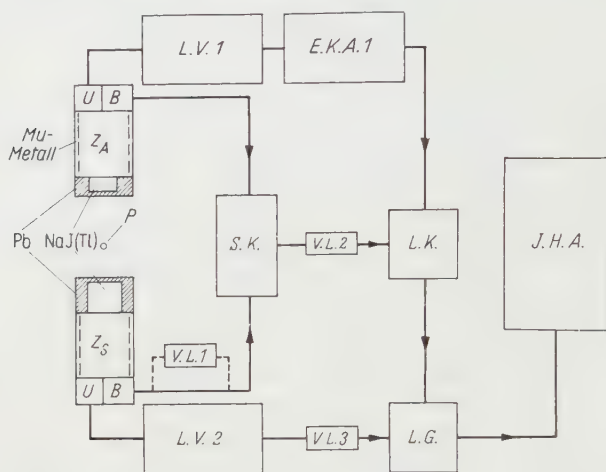


Fig. 1. Blockschaltbild zur Koinzidenzspektroskopie. Z_A Auswahlzähler; Z_S Spektroskopierzähler; $L.V.$ Linearverstärker; $E.K.A.$ Einkanalanalysator; $S.K.$ schnelle Koinzidenz; $L.K.$ langsame Koinzidenz; $L.G.$ lineares gate; $J.H.A.$ Impulshöhenanalysator; U Umkehrstufe; B Begrenzerstufe; $V.L.$ Verzögerungsleitung; P Präparat

IV. Koinzidenzmessungen an $\text{Ag}-\text{Cd}^{110}$

Mit dem Zerfall von Ag^{110} beschäftigen sich zunächst die Autoren⁶⁻⁹. Die recht groben Messungen ließen auf ein komplexes β - und γ -Spektrum schließen. Mit Hilfe eines Linsenspektrometers gelangen SIEGBAHN¹⁰ die ersten zuverlässigen Messungen. Aus den erhaltenen β - und γ -Energien schlug er unter Berücksichtigung der abgeschätzten Intensitäten ein Zerfallschema vor. Mit ähnlicher Meßmethode fanden CORK u. Mitarb.¹¹ nicht weniger als 18 γ -Energien, die sich erfreulich gut in das Schema von SIEGBAHN eingliedern ließen. An weiteren Messungen an Ag^{110} , durchgeführt mit magnetischen Spektrometern, seien die von GOODRICH¹², THOMAS, WHITAKER und PEACOCK¹³ und DZHELEPOW und

⁶ DEUTSCH, M., A. ROBERTS u. L. ELLIOTT: Phys. Rev. **61**, 389 (1942).

⁷ DEUTSCH, M.: Phys. Rev. **72**, 527 (1947).

⁸ RALL, W., u. R. WILKINSON: Phys. Rev. **71**, 321 (1947).

⁹ CORK, J., R. SHREFFLER u. C. FOWLER: Phys. Rev. **74**, 1657 (1948).

¹⁰ SIEGBAHN, K.: Phys. Rev. **77**, 233 (1950).

¹¹ CORK, J., W. RUTLEDGE, C. BRANYAN, A. STODDARD, W. CHILDS u. J. LE BLANC: Phys. Rev. **80**, 286 (1950).

¹² GOODRICH, M.: Phys. Rev. **82**, 759 (1951).

¹³ THOMAS, R. F., W. A. WHITAKER u. C. L. PEACOCK: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **1**, 86 (1956).

HOLNOV¹⁴ erwähnt, wobei nur bei letzteren genauere Intensitätsabschätzungen angegeben werden. Es liegen zwar noch einige γ - γ -Koinzidenzmessungen mit der üblichen Zählrohrtechnik vor^{10,15,16}, doch sind die Ergebnisse wegen der Komplexität des β - und γ -Spektrums zweifelhaft. JOHANNSON und ALMQUIST²⁴ versuchten eine Zuordnung zu treffen, doch erlauben die Ergebnisse keine sichere Bestätigung des Niveauschemas von¹⁰.

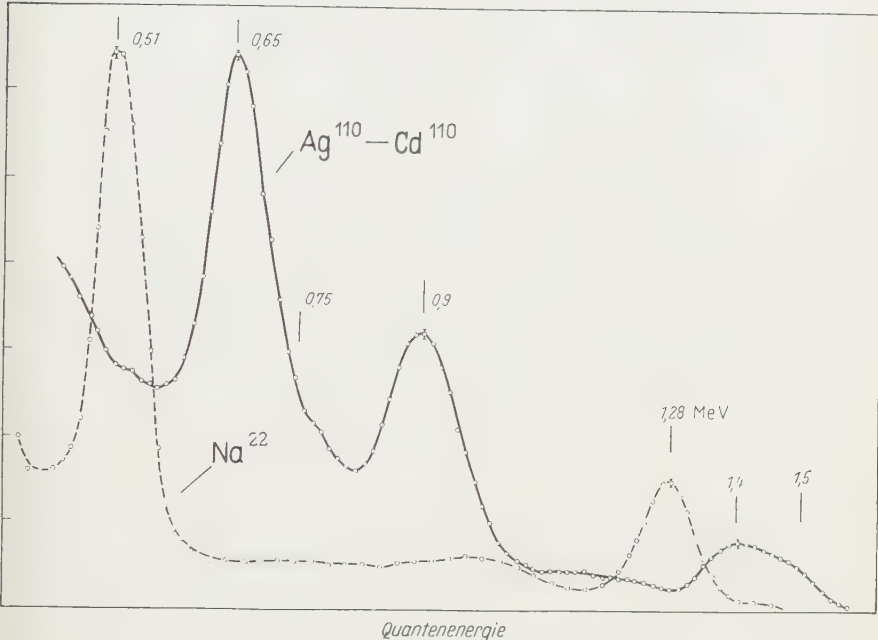


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Gesamt γ -Spektrum. Vergleichsspektrum Na²². Bei dieser und den folgenden Figuren über Spektren ist der Nullpunkt unterdrückt

Bei den eigenen Messungen an Ag¹¹⁰ dienten als Präparat etwa 200 μ C AgNO³ (flüssig), aus aktiviertem metallischen Silber hergestellt. Unter Abschalten des Koinzidenzzweiges in Fig. 1 wurde mit dem Spektroskopierzähler allein das Gesamtspektrum von Fig. 2 erhalten. Deutlich sind drei Linien in den Energiebereichen um 0,7 MeV, 0,9 MeV und 1,4 MeV mit den Halbwertsbreiten von 14, 12 und 10,5 % wahrzunehmen. Aus dem Vergleich dieser mit der Halbwertsbreiten „monochromatischer“ Strahlung (Na²²) muß man schließen, daß bei dem Aufbau der einzelnen Linien im Ag¹¹⁰-Spektrum je zwei oder mehr Quantenenergien

¹⁴ DŽELEPOV, B. S., u. YU. V. HÓLNOV: Nuovo Cim. **3**, Suppl. 1, 49 (1956).

¹⁵ FU-CHUN YU, LING-SHEN CHENG u. J. D. KURBATOV: Phys. Rev. **75**, 1287 (1949).

¹⁶ MAIENSCHIN, F., u. J. MEEM: Phys. Rev. **76**, 899 (1949).

beteiligt sind. Den Intensitätsangaben von^{10,11,14} ist zu entnehmen, daß diese verbreiterten Linien den folgenden sechs Quantenenergien paarweise entsprechen:

0,66 und 0,76 MeV/0,88 und 0,94 MeV/1,40 und 1,50 MeV.

Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß noch andere intensitätsärmere Energien am Aufbau des Spektrums teilhaben.

Durch eine Koinzidenzmessung ohne Energiediskriminierung (g in Fig. 3) wird zunächst die Frage nach der Gesamtzahl vorhandener Koinzidenzen beantwortet. Das resultierende Koinzidenzspektrum ist in Fig. 4G zu sehen. Man erkennt, daß alle Quantenenergien koinzidieren. Das bedeutet, daß alle in Fig. 2 gemessenen Quantenenergien an Kaskadenübergängen beteiligt sind. Wie bereits oben begründet, wurde zur weiteren Analyse eine *schrittweise integrale* Einstellung des Einkanalanalysators dem *Ausblenden* vorgezogen. Wiederholtes Herabsetzen des diskriminierenden Niveaus im Diskriminator des „Auswahlkreises“ ließ nun ein Koinzidenzspektrum nach dem anderen am 100-Kanalanalysator beobachten. Den Einstellungen $a-f$ in Fig. 3 entsprechend, ergeben sich die Koinzidenzspektren A bis F in Fig. 4–6. Da durch das Zusammenfallen zweier Linien zu einer breiteren die Koinzidenzbeziehungen nur aus der Änderung der Linienform im Koinzidenzspektrum beobachtet werden können, wurde zum besseren Erkennen das Spektrum gespreizt, d.h. die Impulse im 100-Kanalanalysator höher verstärkt und durch eine größere Vorspannung der untere Teil des Spektrums abgeschnitten.

Im Spektrum A stellt man eine Doppellinie, bestehend aus 0,66 und 0,76 MeV fest. Merkwürdig wirken die Überhöhungen bei 0,66 und 0,94 MeV. Weiter unten wird dieses als Störeffekt erklärt. Im Spektrum B (Fig. 4, gemäß Einstellung b in Fig. 3) wird die Andeutung bei 0,94 MeV zur ausgeprägten Linie. Aus einem Vergleich mit dem Koinzidenzspektrum aller beteiligten Quanten ersieht man deutlich (G in Fig. 4), daß sie der Quantenenergie von 0,88 MeV entspricht. Daneben tritt die 0,66 MeV-Linie stärker auf. In C (Fig. 5) ist keine neue außer den bisherigen Linien zu sehen, die Intensität ist aber größer geworden. Erst in D verändert sich das Spektrum wieder wesentlich. Zu der 0,88 MeV-Linie tritt die von 0,92 MeV hinzu. Gleichzeitig erscheint bei 1,40 MeV eine Linie. Bei E wird diese breiter, da zu einem bestimmten Intensitätsanteil auch die 1,50 MeV-Linie beiträgt. Kurve F in Fig. 6 liefert schließlich wieder das Koinzidenzspektrum G (Fig. 4).

Die geschilderten Tatsachen führen zwangsläufig zu folgender Erklärung:

Bei A können nur die Quanten im Spektrum auftreten, die mit denen von 1,50 MeV (Einstellung a) gleichzeitig emittiert werden. Es sind das die Energien 0,66 und 0,76 MeV. Bei B gelangt in den Auswählzähler Z_A (Einstellung b) auch die Strahlung von 1,40 MeV. Sichtbar

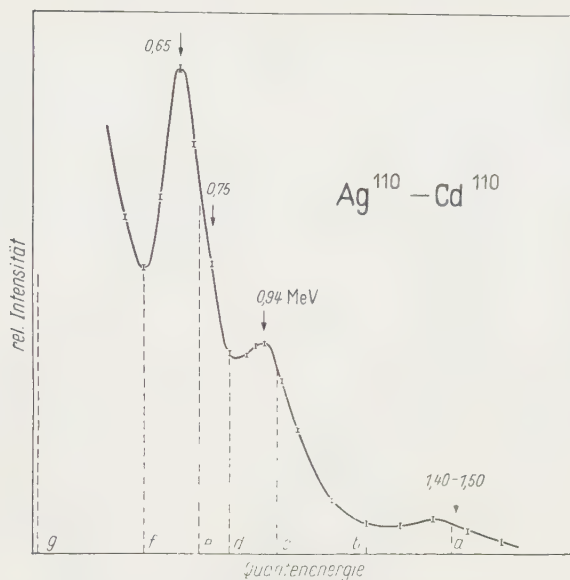
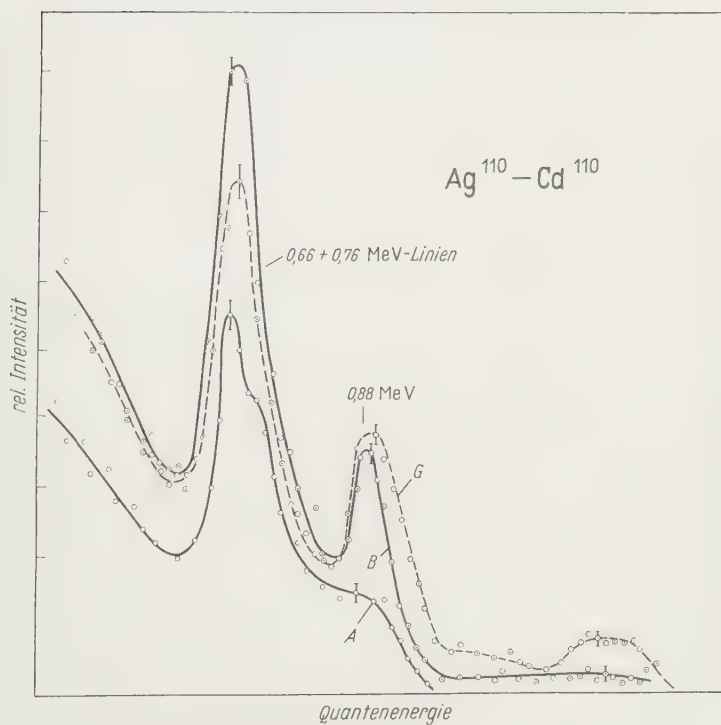

 Fig. 3. Ausschnitt aus dem Spektrum des Auswählzählers Z_A


Fig. 4. Ausschnitt aus dem Koinzidenzspektrum A, B und G

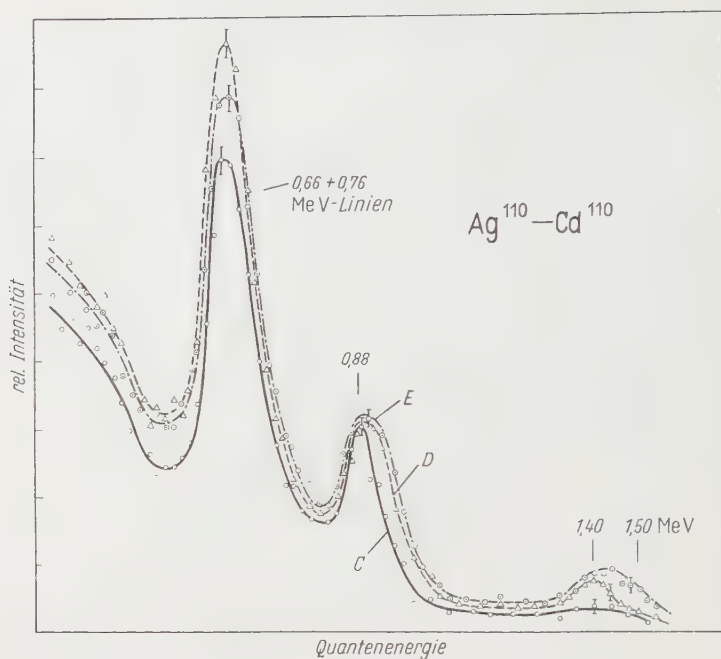


Fig. 5. Ausschnitt aus den Koinzidenzspektren C, D und E

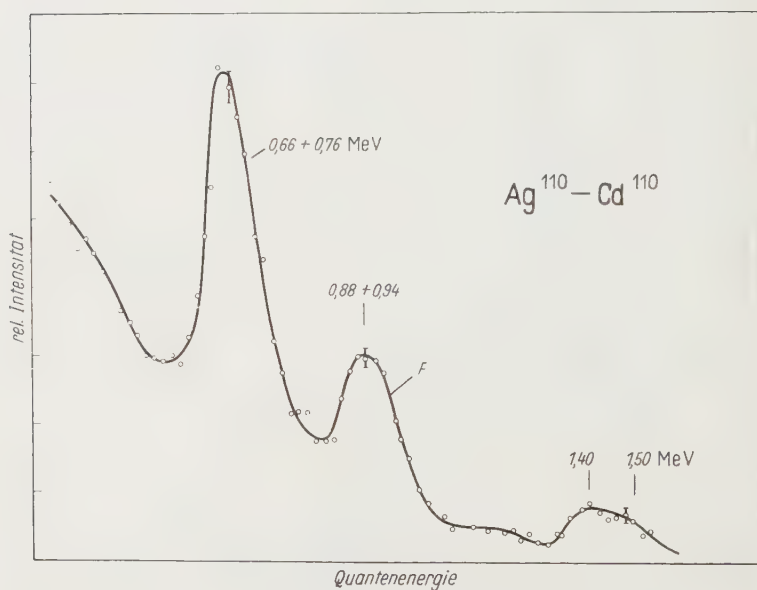
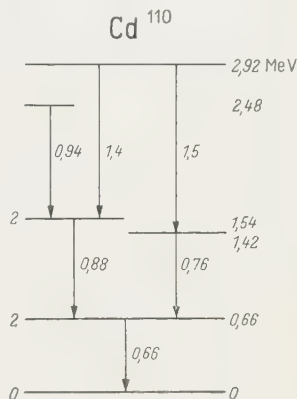


Fig. 6. Ausschnitt aus dem Koinzidenzspektrum F

werden als Koinzidenzquanten 0,88 und 0,66 MeV. Das bedeutet, daß 1,40 mit 0,88 MeV und 0,66 MeV in Koinzidenz ist. Liegt das Diskriminatorniveau unterhalb 0,94 MeV (Einstellung *c*), so heißt das Ergebnis in *C*, daß die 0,94 MeV-Strahlung weder mit 1,40 MeV noch mit 1,50 MeV, sondern nur mit 0,88 und 0,66 MeV koinzidiert. Aus *D* wird klar, daß 0,88 MeV-Quanten gleichzeitig mit solchen von 0,94 und 1,40 MeV emittiert werden, wohingegen *G* die Koinzidenz von 0,76 mit 1,50 MeV beweist. Aus der rund fünfmal stärkeren Intensität mit der das Koinzidenzspektrum *F* im Mehrkanalanalysator erscheint, folgt schlüssig, daß alle Linien mit 0,66 MeV in Koinzidenz sind.

Müheles läßt sich nun das Niveauschema des Cd¹¹⁰-Kerns angeben (vgl. Fig. 7). Bei Betrachtung des Niveauschemas ist eine Erklärung der merkwürdigen Linienstruktur bei *A* (vgl. Fig. 4) leicht zu geben. Die Überhöhung bei 0,66 MeV und die angedeutete Linie bei 0,94 MeV kommt durch die oben erwähnten Summationskoinzidenzen zustande. Da bei einer Diskriminatorstellung *a* (unterhalb 1,50 MeV) jede Kombination zweier Quanten der linksgezeichneten konkurrierenden Kaskade das eingestellte Niveau überschreiten kann, wird bei qualitativer Abschätzung aus den Intensitäten und einem Raumwinkel $4\pi/100$, wie er vom

Fig. 7. Ternschema von Cd¹¹⁰

Auswahlzähler ausgenutzt wurde, ein Störeinfluß von etwa 10 % ermittelt. Eine genaue Berechnung des Effekts läßt sich kaum durchführen, da die Intensitätsangaben der einzelnen Energien nicht genau genug sind, und die Nachweiswahrscheinlichkeit der Zähler für die einzelnen Quantenenergien bei bestimmter Geometrie bekannt sein müßte.

V. Koinzidenzmessungen an Sb—Te¹²⁴

Erste Untersuchungen an Sb¹²⁴^{17,18} im Jahre 1948 zeigten die Anwesenheit eines komplexen β -Spektrums und eine Anzahl von γ -Energien. Das γ -Spektrum wurde in den letzten Jahren näher untersucht; von LANGER u. Mitarb.¹⁹ mit einem magnetischen Spektrometer, von LAZAR²⁰ mit einem Einkristallspektrometer. Die neuesten sehr genauen spektroskopischen Messungen mit magnetischen Spektrometern liegen

¹⁷ COOK, C. S., u. L. M. LANGER: Phys. Rev. **73**, 1149 (1948).

¹⁸ MITCHELL, A. C. E., B. D. KERN u. D. J. ZAFFARANO: Phys. Rev. **73**, 1142 (1948).

¹⁹ LANGER, L., N. LAZAR u. R. MOFFAT: Phys. Rev. **91**, 538 (1953).

²⁰ LAZAR, N.: Phys. Rev. **95**, 293 (1954).

von DŽELEPOW²³ vor. Koinzidenzuntersuchungen wurden von LANGER u. Mitarb.¹⁹ mit zwei Einkanalanalysatoren, von LANGER und STARNER²¹, von LU, KELLY, WIEDENBECK²² mit der Summationsmethode und von JOHANNSON und ALMQUIST mit einem Koinzidenzspektrometer durchgeführt²⁴.

Man entnimmt der Literatur, daß — vor allem von²³ — gute Ergebnisse über Anzahl, Größe und Intensität der vorhandenen Quanten-

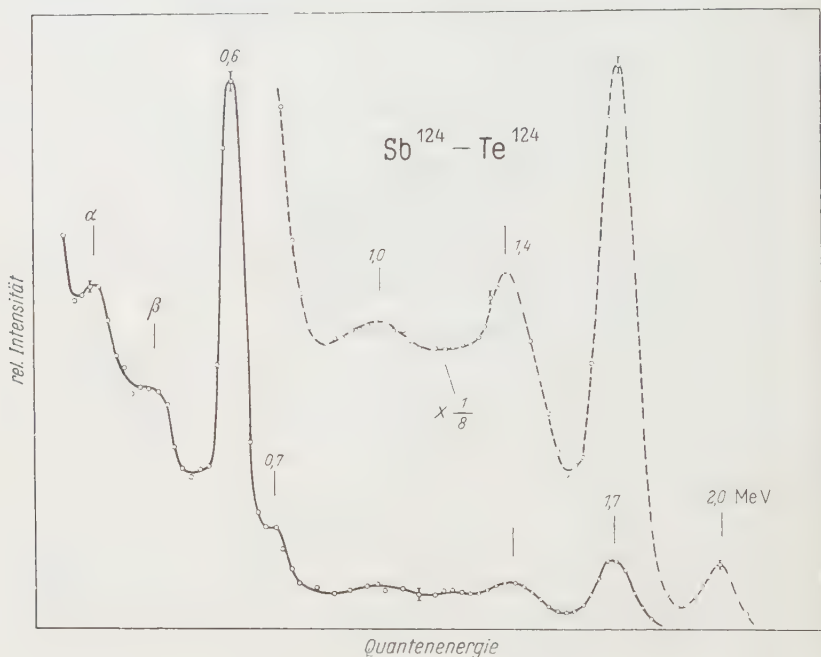


Fig. 8. Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum

energien vorliegen, die Koinzidenzmessungen^{19, 21, 24} jedoch methodisch bedingt oder auf Grund ungenügender Apparaturen vielfach recht unsicher sind. Es wurde deshalb für notwendig erachtet, mit einer besseren Apparatur zuverlässigere Koinzidenzmessungen zu machen.

Zur Gewinnung einer Übersicht über die Zahl der auflösbaren Linien wurde wieder das Gesamtspektrum aufgenommen (Geräte zur Energieauswahl in Fig. 1 ausgeschaltet). Siehe Fig. 8. Nach Eichung des Spek-

²¹ LANGER, L., u. J. STARNER: Phys. Rev. **93**, 253 (1954).

²² LU, D., W. KELLY u. M. L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **95**, 1533 (1954).

²³ DŽELEPOW, B. S.: Nuclear Phys. **2**, 408 (1956).

²⁴ JOHANNSON, S., u. S. ALMQUIST: Ark. Fysik **5**, 427 (1952).

trometers mit Na²², Cs¹³⁷, Co⁶⁰ werden im Spektrum folgende Energien identifiziert:

0,6 MeV	(0,60 MeV)
0,7 MeV	(0,72 MeV)
1,0 MeV	(0,96 MeV)
1,4 MeV	(1,36 MeV)
1,7 MeV	(1,68 MeV)
2,0 MeV	(2,10 MeV)

Die in Klammern neben den eigenen Werten angefügten genaueren Energieangaben sind der Arbeit²³ entnommen. Die Linie, entsprechend einer Energie von 0,64 MeV, kann wegen zu geringem Auflösungsvermögen von der intensitätsstärkeren 0,60 MeV nicht getrennt werden. Die Verbreiterung der 1,4 MeV-Linie ist nach den Messungen von²³ durch das Zusammenfallen der Energien 1,33 MeV, 1,37 MeV und 1,44 MeV hervorgerufen, die größenordnungsmäßig gleiche Intensität haben. Die Linien α und β unterhalb von 0,60 MeV rühren von Rückstreuquanten unter 180° und vom Compton-Effekt der intensitätsstarken 0,60 MeV-Linie her.

Um die Frage zu beantworten, welche von den im Gesamtspektrum erscheinenden Energien in irgendeiner Koinzidenzbeziehung zueinander stehen, wird wie bei Ag¹¹⁰ der Einkanalanalysator 1 so eingestellt, daß alle Quanten im Auswahlzähler Z_A zur Koinzidenz beitragen können (Einstellung f in Fig. 9). Das resultierende Koinzidenzspektrum F (vgl. Fig. 10) läßt aus der Übereinstimmung mit dem Gesamtspektrum (vgl. Fig. 8) erkennen, daß alle aufgeführten Energien auf irgendeine Weise koinzidieren. Gemäß dem in Fig. 9 aufgezeichneten Spektrum des Auswahlzählers werden nacheinander die Diskriminatoreinstellungen a bis c benutzt. Aus den zugehörigen Koinzidenzspektren A bis E ist folgendes zu entnehmen: Bei Spektrum A trägt nur die 2,10 MeV-Linie zur Koinzidenz bei. Als Ergebnis ist im Koinzidenzspektrum die dazu koinzidente Linie von 0,60 MeV zu sehen. Bei B gelangen auch

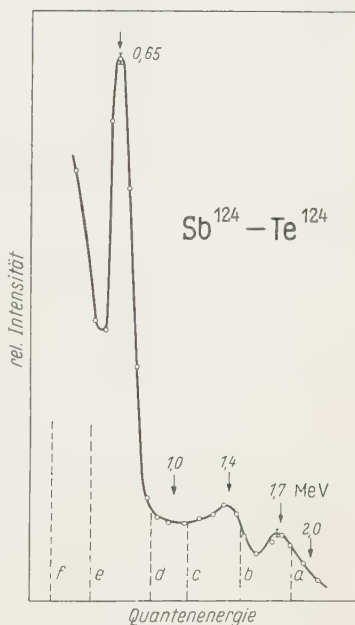


Fig. 9. Ausschnitt aus dem Spektrum des Auswahlzählers Z_A

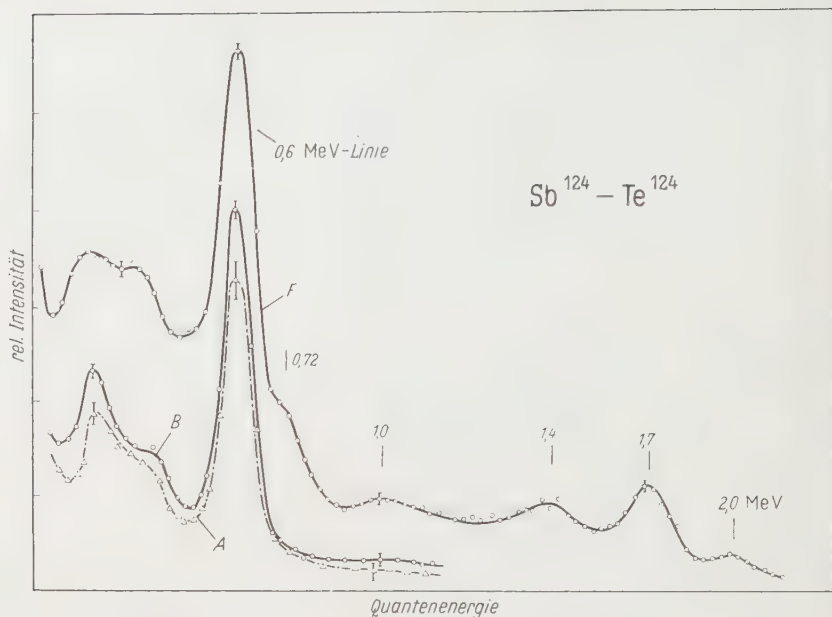


Fig. 10. Ausschnitt aus den Koinzidenzspektren A, B und F; Meßzeit bei A 10 Std, bei B 3 Std

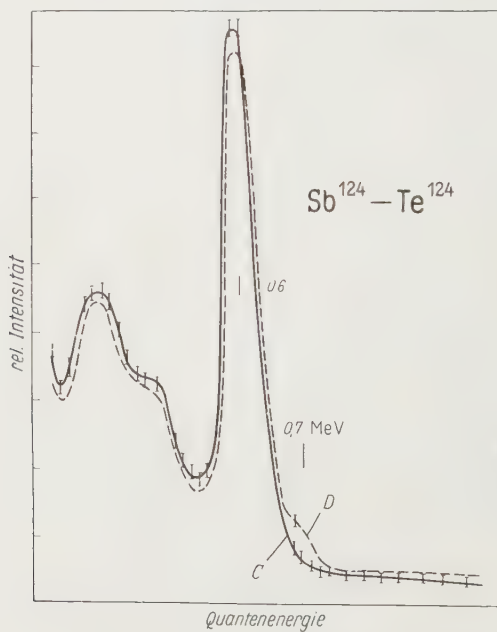


Fig. 11. Ausschnitt aus den Koinzidenzspektren C und D

Quantenenergien von 1,68 MeV im Auswahlkreis zur Registrierung (vgl. *b* in Fig. 9). Man erkennt wieder nur die 0,60 MeV-Linie, diesmal

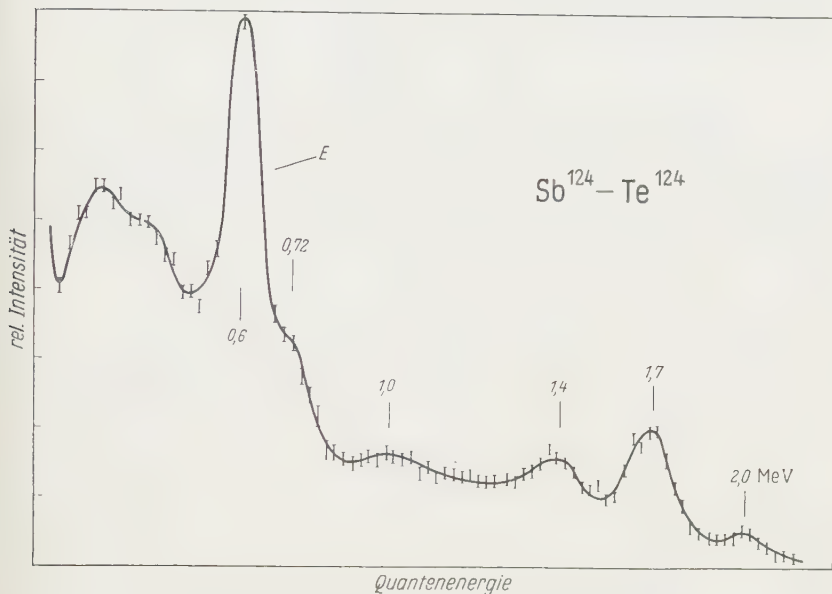


Fig. 12. Ausschnitt aus dem Koinzidenzspektrum *E*

aber intensitätsstärker. Eine Abschätzung zeigt, daß dieses Anwachsen nicht von der bei Diskriminatorstellung *b* über den Compton-Effekt erhaltenen größeren Zahl von 2,10 MeV-Quanten herrührt, sondern tatsächlich von der 1,68 MeV-Strahlung. Im Spektrum *C* (vgl. Fig. 11) ist wiederum keine neue Linie zu erkennen, also sind auch die 1,36 MeV-Quanten nur mit denen von 0,60 MeV in Koinzidenz. Erst im Spektrum *D* tritt bei 0,72 MeV eine Linie — zwar nur schwach, aber sicher — auf, d.h. die in Stellung *d* zusätzlich registrierten Quanten von 0,96 MeV sind mit denen von 0,72 MeV in Koinzidenz. Ab Einstellung *e* in Fig. 9 treten wieder alle Linien auf (Spektrum *E* in Fig. 12). Durch das Erscheinen der 0,96 MeV-Linie im Spektrum *E* wird bewiesen, daß diese nicht nur (nach *D*) mit 0,72 MeV, sondern auch mit der 0,60 MeV-Strahlung koinzidiert. (Tripelkaskade 0,60 ,0,72, 0,96 MeV.)

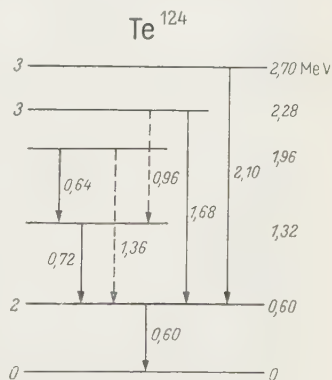


Fig. 13. Termschema von Te¹²⁴; ausgezogene Linien gemäß Vorschlag von ²⁰; gestrichelte Linien nach eigenen Messungen zugeordnet

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich eindeutig die Koinzidenzzuordnungen folgender Quanten:

0,60 MeV koinzidiert mit 2,10 MeV

0,60 MeV koinzidiert mit 1,68 MeV

0,60 MeV koinzidiert mit 1,36 MeV

0,60 MeV koinzidiert mit 0,72 MeV und 0,96 MeV.

Unentschieden bleibt mit dieser Methode die Zuordnung der 0,64 MeV-Quanten. Die vorliegenden Messungen in Verbindung mit²³ sichern die Richtigkeit des bislang vermuteten Termschemas von¹⁹ Fig. 13. Neu eingeordnet werden die beiden Energien 0,96 und 1,36 MeV.

C. Messung von Winkelkorrelationen

I. Aufbau der Apparatur bei Winkelkorrelationsmessungen

Die Apparatur (Fig. 14) besteht im wesentlichen aus denselben Bestandteilen wie sie bei der Anordnung zur Koinzidenzspektroskopie

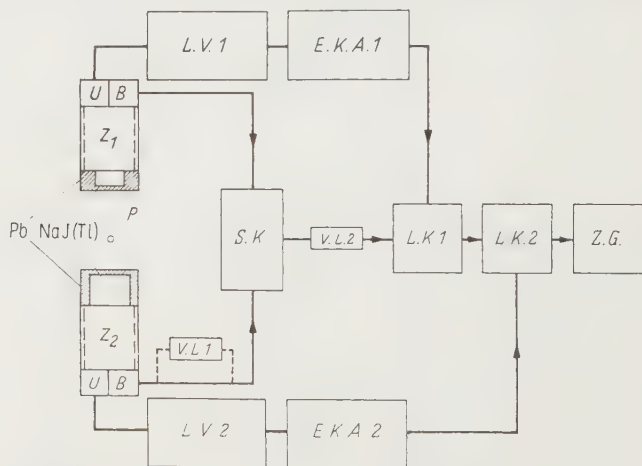


Fig. 14. Blockschaltbild der Anordnung zur Messung von γ - γ -Winkelkorrelationen; Z.G. Zählgerät; sonstige Bezeichnungen wie Fig. 1

verwendet wurden. An Stelle des linearen gates und des 100-Kanal-analysators tritt jetzt ein zweiter Einkanalanalysator sowie eine zweite langsame Koinzidenzstufe. Als „fast-slow“-Koinzidenzen registriert das Zählwerk nur solche Impulse, die erzeugt werden, indem zwei γ -Quanten nicht nur gleichzeitig (das bedeutet Ansprechen der schnellen Koinzidenz), sondern auch der Impulshöhen-Auslese jedes Einkanalkreises genügend (d.h. Ansprechen der langsamen Koinzidenzstufen) von den Zählern nachgewiesen werden. Neben der Messung der eigentlichen Koinzidenzrate dienen weitere Zählgeräte (teils mit Zeitdrucker) an verschiedenen Stellen der Apparatur zu Kontrollmessungen. Das Zählen

der Einzelraten in den beiden langsamen Kanälen erwies sich als unnötig, da die Apparatur über Tage (in einem Raum mit konstanter Temperatur) auf etwa 1% stabil blieb. Die gestrichelt eingezeichnete Verzögerungsleitung ($T_r = 6 \cdot 10^{-8}$ s) wurde zu der Bestimmung der zufälligen Koinzidenzen eingeschaltet.

Um eine fehlerfreie Messung zu gewährleisten, wurden folgende Möglichkeiten einer Störung untersucht und beseitigt:

1. *Einflüsse durch Streuquanten bzw. Vernichtungsstrahlung.* Beide Einflüsse lassen sich durch Anbringen von Bleikappen an den Zählerkristallen und geeignete Diskriminierung bei den Einkanalanalysatoren beseitigen. Eine Kontrollmessung, auf die Sorgfalt gelegt wurde, war die Prüfung der Koinzidenzraten bei den Winkeln $\Theta = 45^\circ$ und 135° , womit angezeigt wird, daß die eben beschriebenen Störeffekte ohne Einfluß sind.

2. *Schlechte Zentrierung des Präparates.* Da bereits kleine Abweichungen von einer exakten Zentrierung Anisotropien vortäuschen können, wurde Präparat mit festem Zähler Z_2 und schwenkbarem Zähler Z_1 auf einer optischen Bank sorgfältig justiert.

3. *Größe des Präparates.* Die verwendeten Präparate hatten einen Durchmesser und eine Länge von mehreren Millimeter. Änderungen der Anisotropie liegen in der Größenordnung $(d/R)^2$, wobei d Durchmesser bzw. die Länge des Präparates, R sein Abstand von den Zählern ist. Diese Abweichung vom wahren Anisotropiewert liegt unterhalb der erzielten Meßgenauigkeit und kann deshalb vernachlässigt werden.

4. *Abschwächung der Korrelation durch Verwendung großer Raumwinkel.* Bei der theoretischen Berechnung der Funktion $W(\Theta) = \frac{N(\Theta)}{N(\tau, 2)}$, wobei $N(\Theta)$ die Koinzidenzrate für die einzelnen Winkel bedeutet, wird von der Voraussetzung punktförmiger Strahlungsquelle und punktförmiger Zähler ausgegangen. Da bei der experimentellen Bestimmung von $W(\Theta)$ große Raumwinkel unvermeidbar sind, muß die Funktion nachträglich korrigiert werden. Von verschiedenen Autoren, die in einer Arbeit von LAWSON, FRAUENFELDER²⁶ zitiert sind, werden Korrektionsformeln für die einzelnen Geometrien angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Raumwinkelkorrektur nach²⁵ und ²⁶ durchgeführt.

II. Korrelationsmessungen an Ag—Cd¹¹⁰

Bei Cd¹¹⁰ liegen außer einer γ - γ -Korrelationsmessung von BEYSTER und WIEDENBECK²⁷ keine weiteren Experimente vor. Als Ergebnis fanden die Autoren eine Anisotropie von etwa $A = -0,08$. Diese Angabe ist

²⁵ FRANKEL, S.: Phys. Rev. **83**, 673 (1951).

²⁶ LAWSON, L., u. H. FRAUENFELDER: Phys. Rev. **91**, 649 (1952).

²⁷ BEYSTER, J., u. M.L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **79**, 411 (1950).

jedoch wertlos, da keine Energiediskriminierung vorgenommen wurde und deshalb diese Anisotropie lediglich die Summe aller vorhandenen Anisotropien darstellt. Eine Spinzuordnung ist selbstverständlich unmöglich.

Bei den eigenen Messungen mit einem Ag^{110} -Präparat (etwa 200 μC als AgNO_3 , flüssig) wurde versucht, etwas über die Korrelation der intensitätsstärksten Kaskade 0,66 bis 0,88 MeV auszusagen. Bei der Ermittlung der Korrelation wurden durch differentielle Einstellung der beiden Einkanalanalysatoren die zwei Energien ausgeblendet. Ein geringer

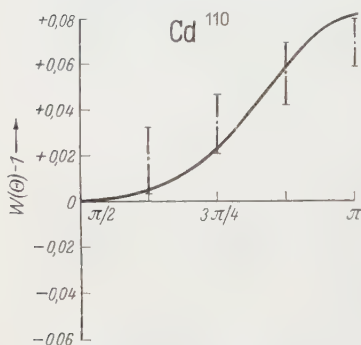


Fig. 15. Winkelkorrelation von Cd^{110} ; ausgezogene Kurve = theoretisch berechnete Korrelation für $2(1,2)-2(2)0$ -Übergang. Senkrechte Striche — Meßpunkte mit Fehlergrenzen

Störeinfluß durch Compton-Quanten höherer Energie kann besonders im Zähler 1 (mit kleinerem Zählkristall) nicht ausgeschlossen werden, doch dürfte er das Gesamtergebnis nur um wenige Prozent verändern. Wie aus Fig. 15 ersichtlich, liefert die gemessene Korrelation eine Anisotropie $A = +0,067 \pm 0,01$.

Da Cd^{110} als gg -Kern im Grundzustand den Spin $0+$ besitzt, lassen die experimentellen Ergebnisse folgende Übergänge zu: $2(M1) 1(M1)0$, wobei beiden $M1$ -Übergänge nahezu rein sind und $2(M1/E2) 2(E2)0$ mit einer Beimischung von 7% $E2$ zu 93% $M1$. Aus den Messungen des Koeffizienten der inneren Umwandlung für die

0,66 MeV-Strahlung, sowie der Coulomb-Anregung des 0,66 MeV-Niveaus²⁸ folgt aber eindeutig der $E2$ -Übergang und damit $2+$ für das erste angeregte Niveau. Somit ist die gemessene Korrelation nur durch die Spinfolge $2(1,2) 2(2)0$ zu verstehen. Diese ist mit den Vorstellungen des Kollektivmodells verträglich²⁹, das für die Kerne in der Gegend von Cd^{110} „near harmonic“-Spektren vorschlägt. Spin 2 für ersten angeregten Zustand, sowie das Verhältnis der Energien des zweiten zu dem des ersten angeregten Zustandes ungefähr = 2,4 stimmen damit überein. Ob die Niveaus 1,42 und 1,54 MeV zu einem $0+$, $2+$, $4+$ -Triplet gehören, ist noch nicht zu entscheiden. Von CAPELLER u. Mitarb.³⁰ erschienen kürzlich Richtungskorrelationsbeobachtungen an Ag^{110} . Um die Richtungskorrelationen in dem komplizierten Zerfallschema zu klären, wurde in einem Ausgleichsverfahren die gegenseitige Beeinflussung der gemessenen Korrelationen berücksichtigt. Daraus ergab sich — im Gegensatz zu dem Ergebnis dieser Arbeit — für den 1,54 MeV-Zustand der Spin 4,

²⁸ TEMMER, G. T., u. N. P. HEYDENBURG: Phys. Rev. **104**, 967 (1956).

²⁹ SCHARFF-GOLDHABER, G., u. J. WENESER: Phys. Rev. **98**, 212 (1955).

³⁰ CAPELLER, U., E. GANSSAUGE u. W. ULLRICH: Z. Naturforsch. **13a**, 559 (1958).

d.h. für die 0,88 MeV-Strahlung vornehmlich die Multipolarität E_2 . Sollte sich dieses Ergebnis bestätigen, so dürfte die hier gemessene Korrelation (mit zu kleiner Anisotropie) durch nicht genügend scharfe Energiediskriminierung im Zähler 1 bedingt sein.

III. Korrelationsmessungen an Sb—Te¹²⁴

Bei den folgenden Messungen wurden die Winkelkorrelationen der Kaskaden mit den Quantenenergien 0,60 bis 1,68 MeV und 0,60 bis 2,10 MeV untersucht.

Bezüglich der intensitätsstarken Kaskade 0,60 bis 1,68 MeV liegen widersprechende Ergebnisse vor. Verschiedene Autoren^{31, 32, 33, 34} fanden keine Anisotropie und erklärten das durch starke Mischungen von E_2 und M_1 bei der 1,68 MeV-Strahlung. Weitere Arbeiten wurden vor mehreren Jahren von METZGER³⁵, ferner KRAUSHAAR und GOLDBABER³⁶ ausgeführt. Da im Falle der 0,60 MeV bis 1,68 MeV-Kaskade unterschiedliche Anisotropiewerte gefunden wurden und eine Störung durch äußere Felder vorliegen kann, bei der 0,60 MeV bis 2,10 MeV-Kaskade hingegen der gemessene Anisotropiewert wegen der geringen Intensität der 2,10 MeV-Strahlung (15 % der 1,68 MeV-Strahlung) nicht ganz gesichert erscheint, wurden die Anisotropien der beiden Kaskaden nachgeprüft.

Als Präparat diente SbCl in flüssiger Form, um die Wahrscheinlichkeit einer Störung der Korrelation durch äußere Felder herabzusetzen. Zur Bestimmung der 0,60 MeV bis 1,68 MeV-Korrelation war der Einkanalanalysator 2 integral auf $>0,5$ MeV der andere integral auf $>1,5$ MeV eingestellt. Bei der 0,60 MeV bis 2,10 MeV-Kaskade blieb das Niveau des Einkanalanalysators 2 gleich, das des anderen wurde auf $>1,8$ MeV erhöht. Mit dieser Festlegung der Diskriminatorniveaus wird gewährleistet, daß bei der einen Korrelationsmessung tatsächlich nur die 2,10 MeV-Quanten zur Registrierung kommen, im andern Fall ein gut abschätzbarer Anteil der störenden 2,10 MeV-Strahlung mitgezählt wird. Die Präparatstärke betrug in beiden Fällen etwa 200 μC und war so gewählt, daß bei einer Auflösungszeit von etwa 25 μs in der schnellen Koinzidenzstufe sich die Zahl der zufälligen Koinzidenzen auf 30% der echten belief. Während bei der 0,60 MeV bis 1,68 MeV-Korrelationsmessung $W(\theta)$ für die Winkel 90, 112,5, 135, 157,5 und 180° bestimmt wurde, war es aus Intensitätsgründen bei der anderen Kaskade zweckmäßig, nur die Anisotropie, diese aber möglichst genau, zu ermitteln.

³¹ RIDGEWAY, S.: Phys. Rev. **78**, 821 (1950).

³² BEYSTER, J., u. M.L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **79**, 169 (1950).

³³ STEVENSON, D., u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **83**, 1202 (1951).

³⁴ KLOPPER, R.M., E.S. LENNOX u. M.L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **88**, 695 (1952).

³⁵ METZGER, F.R.: Phys. Rev. **90**, 328 (1953).

³⁶ KRAUSHAAR, J., u. M. GOLDBABER: Phys. Rev. **89**, 1084 (1953).

Die gewonnenen Meßwerte wurden der oben erwähnten Raumwinkelkorrektur unterzogen.

Bezüglich der 0,60 MeV bis 1,68 MeV-Kaskade ergibt sich aus den eigenen Messungen (gemäß Fig. 16) eine Korrelation mit einer Anisotropie von $A = -0,70 \pm 0,009$. Da an Stelle des theoretisch zu erwartenden Anisotropiewertes $A_{\text{theor.}} = -0,104$ mit flüssigem SbCl-Präparat ebenso wie bei KRAUSHAAR, GOLDHABER mit metallischem Antimon ein kleinerer Wert gefunden wurde, scheint eine Störung durch äußere Felder nicht vorzuliegen. Nach den Messungen von ³⁵ und ³⁶ bestätigen

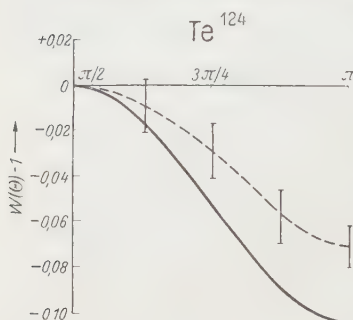


Fig. 16. Winkelkorrelation von Te¹²⁴; ausgezogene Kurve = theoretisch berechnete Winkelkorrelation für 3(1)2(2)0-Übergang; gestrichelte Kurve = den Meßwerten optimal angepaßte Kurve

die hier vorliegenden das Vorhandensein eines 3(1)2(2)0-Übergangs und damit einer Spizuordnung 3 für das Niveau bei 2,28 MeV im Termschema Fig. 8. Eine andere Spizuordnung könnte die Korrelation nicht erklären.

Im Falle der 0,60 MeV bis 2,10 MeV-Kaskade beträgt die Anisotropie $A = -0,102 \pm 0,016$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit $A_{\text{theor.}} = -0,104$ für einen Übergang 3(1)2(2)0 überein. Daß das 0,60 MeV-Niveau im Termschema des Te¹²⁴ den Spin 2 haben muß, wurde von mehreren Autoren (vgl. Literaturangabe in ³⁷) durch Messung des

Koeffizienten der inneren Umwandlung sowie aus β - γ -Korrelationsmessungen geschlossen. Demzufolge kann für das 2,70 MeV-Niveau eine Spizuordnung 3 vorgenommen werden.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien über die Kerne Ag¹¹⁰ und Sb¹²⁴ eine Veröffentlichung von DŽELEPOW u. Mitarb. ³⁸. Die darin angegebenen Niveauschemata von Cd¹¹⁰ und Te¹²⁴ stehen mit den eigenen Messungen in Einklang. Ebenso stimmen die Ergebnisse über die Multipolaritäten der γ -Strahlungen mit den hier gefundenen überein.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse an deren Fortgang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die großzügige Bereitstellung zahlreicher elektronischer Geräte, ohne die eine Durchführung der Arbeit kaum möglich gewesen wäre.

³⁷ MORITA, M., u. M. JAMODA: Progr. Theor. Phys. **10**, 64 (1953).

³⁸ DŽELEPOW, B. S., u. N. N. ZHUKOVSKY: Nuclear Phys. **6**, 655 (1958).

Verfärbung und Lumineszenz. VI¹

Von

KARL PRZIBRAM^{*}

(Eingegangen am 28. Oktober 1958)

Im folgenden wird wieder eine Übersicht über die vom Verfasser und seinen Mitarbeitern (Dr. H. ADLER, Dr. HANNE ELLIS-LAUDA, Dr. INGRID KVETA, F. STEGMÜLLER und Dr. K. TREITL) ausgeführten Arbeiten über Verfärbung und Lumineszenz gegeben, mit einigen ergänzenden Bemerkungen, wobei diesmal auch Lumineszenzen in Betracht gezogen werden, die nichts mit Becquerel-Strahlen zu tun haben.

1. Die Verteilung von Farbzentren und anderen Störungen in natürlichen Steinsalzkristallen²

Wird ein natürlicher farbloser Steinsalzkristall bestrahlt, so ist die resultierende primäre Gelbfärbung im allgemeinen gleichmäßig verteilt; trotzdem enthält er eine „potentielle Bänderung“, denn wenn die Farbe durch Erwärmen in Blauviolett übergeführt wird, so erscheint sie fast immer in Streifen nach Anwachszone angeordnet. Es handelt sich da um höhere Farbzentren (*R*-Zentren), die mit stärkeren Störungen zusammenhängen (Lückenpaare?) als die gelbfärbenden *F*-Zentren. Es scheinen also die für die *F*-Zentren erforderlichen Störungen, die *F*-Verfärbungszentren (Anionenlücken) zunächst gleichförmig im Kristall verteilt zu sein, die größeren *R*-Störungen sich aber bei der Erwärmung in gewissen, vielleicht durch Verunreinigungen vorgebildeten Schichten anzusammeln. Nun ist aber die ganz analoge natürliche Violett-Verfärbung auch meist streifig angeordnet und die natürlichen Kristalle waren nie so hohen Temperaturen ausgesetzt, wie sie im Laboratorium zur Violett-Verfärbung angewendet werden. Es dürfte aber in den langen geologischen Zeiträumen doch auch bei niedrigen Temperaturen eine Wanderung von Störstellen stattfinden. Sonst müßte angenommen werden, daß die Störstellen schon bei der Kristallisation sich in Schichten anordnen. Es wäre interessant, Verfärbungsversuche an aus ganz reinen Lösungen

^{*} Wien, Institut für Radiumforschung.

¹ Siehe zuletzt *Z. Physik* **130**, 269 (1951), mit Nachtrag *Z. Physik* **134**, 425 (1953). Für ältere Arbeiten siehe auch das Buch des Verfassers „Verfärbung und Lumineszenz“, Wien: Springer 1953, im folgenden als „V. u. L.“ zitiert, und die von J. E. CAFFYN besorgte englische Übersetzung „Irradiation Colours and Luminescence“, London: Pergamon Press 1956.

² PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II, **163**, 329 (1954).

gezogenen Kristallen anzustellen; wenn auch da eine Schichtung beobachtet würde, so müßte auf einen inneren Rhythmus bei der Kristallisation geschlossen werden.

Noch größer als die R-Verfärbungszentren müssen die Lücken sein, in denen sich die blaufärbenden Kolloide befinden; auch diese sind meist streifig angeordnet. Diese Lücken müssen mindestens so groß sein wie die kolloidalen Teilchen, für welche O. KRATKY³ mittels seiner eleganten Röntgen-Kleinwinkelstreuungsmethode Größen gefunden hat, die in das von SAVOSTIANOWA aus der Mieschen Theorie berechnete Intervall von 20 bis 80 m μ fallen.

Wie die erwähnten amikroskopischen und ultramikroskopischen Lücken sind aber auch häufig mikroskopische und selbst makroskopische parallelepipedische, mit den Kanten parallel zu den Würfelkanten liegende Hohlräume in Anwachszone angeordnet, wie von GÖRGEY und vom Verfasser publizierte Abbildungen zeigen.

Es besteht ein stufenweiser bzw. kontinuierlicher Übergang von den F-Verfärbungszentren über die höheren Verfärbungszentren, über ultramikroskopische und mikroskopische Hohlräume zu den makroskopischen Hohlprismen, Störungen, die alle mit Ausnahme der erstgenannten gewisse Anwachszone bevorzugen. Dabei sind im allgemeinen die Störungen in den rascher gewachsenen Wachstums- oder Wachstumspyramiden stärker. Ausnahmefälle, in denen das Gegenteil zutrifft, lassen sich durch eine Wachstumshemmung durch Verunreinigungen erklären.

In Übereinstimmung mit dem oben Gesagten steht, daß das natürliche strahlungsgefärbte gelbe Steinsalz, das nun außer in den österreichischen Salzlagern und jenen von Solikamsk auch im Werragebiet festgestellt ist⁴, eine homogene Färbung zeigt.

2. Zur Lumineszenz des NaCl

H. ADLER und F. STEGMÜLLER⁵ haben die Lumineszenz röntgenbestrahlter NaCl-Kristalle mittels einer Photozelle mit Antimon-Cäsium-Kathode in Verbindung mit einem einstufigen Elektrometerröhren-Verstärker mit Registriereinrichtung (Einstellzeit 0,3 sec)* untersucht. Es wurden teils natürliche getemperte Kristalle, teils Schmelzflußkristalle untersucht. Für das Abklingen der Röntgenphosphoreszenz erhaltene Kurven werden mit der Theorie von ADIROWITSCH⁶ verglichen,

* Mit dieser Anordnung wurde auch erstmalig die Thermolumineszenz des natürlichen Blausalzes objektiv festgestellt.

³ KRATKY, O.: Briefl. Mitt.

⁴ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 19. April 1956.

⁵ ADLER, H., u. F. STEGMÜLLER: Acta Phys. Austriaca **11**, 31 (1957).

⁶ ADIROWITSCH, E. I.: Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle. Berlin 1953.

das Ergebnis ist aber wenig befriedigend, wohl wegen zu großer Vereinfachung der theoretischen Annahmen. Die Abnahme der Lichtsumme L_x der Thermolumineszenz nach Ende der Röntgenbestrahlung wird für Lagerung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und läßt trotz starker Streuung ein hyperbolisches Abklinggesetz erkennen.

Die „Glowcurves“ zeigen stets zwei starke Maxima, mit α bzw. γ_1 bezeichnet, sowie schwächere Nebenmaxima $\beta_{1,2,3}$ und γ_2 . Es wird insbesondere der erste Buckel α mit dem Maximum bei etwa 80° C untersucht, durchschnittliche thermische Aktivierungsenergie 0,77 eV. Die Lichtsumme L_α macht 3 min nach Schluß der Röntgenbestrahlung 30 bis 50% der Gesamtlichtsumme aus und wird durch langwelliges Licht ausgeleuchtet, durch Blaubelichtung regeneriert, beträgt aber dann im Höchstfalle nur 3% der Gesamtlichtsumme. Die Größe von L_α scheint, sofern man annimmt, daß die Quantenausbeute konstant bleibt, der naheliegenden Annahme zu widersprechen, diese Lichtsumme L_α rühre vom Übergang der F'-Zentren in F-Zentren her, denn Absorptionmessungen am gleichen Material ergaben für das Verhältnis der Konzentration der F'Z zu jener der FZ nur 2 bis 3%, so wie das Verhältnis der beiden Lichtsummen nach Blaubelichtung. Die Verfasser diskutieren verschiedene Erklärungen für diese Diskrepanz, wobei sie auch die Exoelektronen nach den bekannten Versuchen von A. BOHUN heranziehen, gelangen aber zu keiner ganz befriedigenden Deutung.

Bemerkenswert ist, daß, wie die Versuche der Verfasser ergeben, die Intensität der Radiofluoreszenz bei Röntgenerregung, aller Erwartung entgegen, *mit steigender Temperatur anwächst*.

Spektroskopisch wurde an den Schmelzflußkristallen zunächst nur die ultraviolette Emissionsbande mit dem photographischen Maximum bei 360 m μ gefunden. Das sichtbare blaue Leuchten rührt zum Teil vom Ausläufer dieser Bande her, bei noch nicht veröffentlichten Versuchen ließ sich aber auch eine blaue Bande nachweisen. Bei den natürlichen Kristallen trat bei fortschreitender Röntgenbestrahlung immer stärker eine längerwellige Emission auf, deren photographisches Maximum nach den noch unveröffentlichten Versuchen bei etwa 620 m μ liegt, und die wohl von Verunreinigungen herrührt.

3. Das Absorptionsspektrum verfärbter Fluorite

Ist schon das Absorptionsspektrum der Alkalihalogenide im Laufe der Zeit immer komplizierter geworden, so wird diese Mannigfaltigkeit doch noch übertroffen von jener des verfärbten Calciumfluorids. Der Verfasser glaubte manche der Absorptionsbanden des Fluorits den zweiwertigen Seltene-Erdionen zuschreiben zu können, doch hat sich diese Auffassung nicht bewährt, da LÜTY gezeigt hat, daß bei additiver Verfärbung diese Maxima in einer Intensität erhalten werden können, die

Tabelle 1a. Lage der Absorptionsmaxima in gefärbten Calciumfluoridkristallen (in m μ)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Künstliche Kristalle															
1	SMAKULA ¹ Kristall Nr. 1	E			577				395	335				227	
		Ca			570,5				392	338				227	
		Pt			570,5				392						
2	Kristall Nr. 2	E	750	600		550	525			385	337	266			
		Ca		600		550	510			378		270	250		
		Pt				550	515			382	338			225	
3	Kristall Nr. 3	E	745	600				495		385		265			
4	SMAKULA ²	R			580				400	335				~220	
5	MOLLWO ³	Ca					525			375					
6	LÜTY ⁴	stark Ca					529			384					
		schwach Ca			587				395	335					
7	SCHULMAN ⁵	R	wie 4												
8	in He gegläht	R				550				380	330				
9	Pulver + NaF	R		600				500		380	320				
10	BONTINCK ⁶	R			580				400	330				225	200
11		N					525	?	400	330					200
12	Hoch gegläht	Ca									340	280			

Es bedeutet: E: verfärbt mit 2,5 MeV-Elektronen, Ca: mit Ca-Dampf, Pt: durch aufgesetzte Pt-Kathode, R: durch Röntgenstrahlen, N: durch Neutronen.

¹ SMAKULA, A.: Z. Physik **138**, 276 (1954).

² SMAKULA, A.: Phys. Rev. **77**, 408 (1950).

³ MOLLWO, E.: Göttinger Nachr., Math.-nat. Kl. **1**, 79 (1934).

⁴ LÜTY, F.: Z. Physik **134**, 596 (1953).

⁵ SCHULMAN, J.H., R.J. GINTHER u. R.D. KIRK: J. Chem. Phys. **20**, 1966 (1953).

⁶ BONTINCK, W.: Physica, Haag **24**, 639 (1958).

mit dem geringen Gehalt an Seltenen Erden unvereinbar ist. LÜTY⁷ glaubte das Smakula-Spektrum unbekannten „Zusätzen“ zuschreiben zu können, das Mollwo-Spektrum den Farbzentren des reinen CaF₂. Indessen zeigen die Messungen SMAKULAS⁸ an künstlichen Kristallen verschiedenen Reinheitsgrades, daß doch das Smakula-Spektrum den

⁷ LÜTY, F.: Z. Physik **134**, 596 (1953).

⁸ SMAKULA, A.: Z. Physik **138**, 276 (1954).

Tabelle 1b. Lage der Absorptionsmaxima in gefärbten Calciumfluoridkristallen (in m μ)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Natürliche Kristalle															
13	TREITL ¹ Sarntal	R	770	580					390					nicht gemessen	
14	Sarntal	K	770	565						380				nicht gemessen	
15	Derbyshire	aR	760	605				500		380	340			nicht gemessen	
16	Derbyshire	bR	760	580					395		340			nicht gemessen	
17	Derbyshire	K	> 700		560				400—380					nicht gemessen	
18	H. ADLER ² Derbyshire im Naturzustand										sehr schwache, undeutl. Max.			228 217	
19	Pe-Shan im Naturzustand														
	grün	> 700	595						400		340			nicht gemessen	
20	violett	> 700		555					400		340			nicht gemessen	
21	ADLER u. KVETA ³ Sarntal Vakuum ge- glüht	R	im wesentlichen wie 4												
22	Luft geglüht	R	> 700		560		473			380	325				
23	nach 1 Jahr			600			500 450								
24	EYSANK ⁴ Derbyshire lange bestrahlt	Ra			550					380					
25	Wölsendorf grün, Natur- zustand			595											
26	gepreßt				540										
27	PEIPST u. LEMKE ⁵ Illmenau grün, Natur- zustand			580				400		340					

Es bedeutet: R: verfärbt durch Röntgenstrahlen, Ra: mit β - γ -Strahlen, K: mit 10 keV-Kathodenstrahlung, a und b in 15 und 16 die purpurrot bzw. blau fluoreszierenden Gebiete.

¹ TREITL, K.: Wien. Ber. IIa, **162**, 423 (1953).

² ADLER, H. u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II, **166**, 199 (1958).

³ ADLER, H.: Siehe K. PRZIBRAM, Wien. Ber. IIa, **162**, 269 (1953).

⁴ EYSANK, ELFRIEDE: Wien. Ber. IIa **145**, 387 (1936).

⁵ PEIPST, H., u. H. LEMKE: Z. phys. Chem. **208**, 188 (1958).

Farbzentren des am wenigsten gestörten CaF_2 zukommt, das Mollwo-Spektrum stärkeren Störungen. Dies geht wohl deutlich aus einer Zusammenstellung des Verfassers⁹ hervor, die hier mit einigen älteren und neueren Ergebnissen in Tabelle 1a und b wiedergegeben ist.

Der Kristall 1 von SMAKULA war, wie aus der guten UV-Durchlässigkeit und der geringen Ionenleitfähigkeit geschlossen wird, der am wenigsten gestörte. Alle bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Maximum bei 380 m μ , die Maxima zwischen 470 und 560 m μ sowie jene oberhalb 600 m μ stärkeren Störungen zukommen als die Maxima 335 bis 340, 390 bis 400 und 570 bis 580 m μ des Smakula-Spektrums, wobei es noch nicht entschieden ist, ob es sich bei den verschiedenen Spektren um Zentren ungleichen Baues oder nur um den Einfluß der gestörten Umgebung handelt, der dann allerdings stärker sein müßte, als bei den Alkalihalogeniden bekannt ist.

So erhielten SCHULMAN u. Mitarb.¹⁰ bei Röntgenbestrahlung künstlicher Kristalle das Smakula-Spektrum, nach Glühen in Helium (nach ADLER und KVETA¹¹ dürfte das Gas nicht hinreichend getrocknet gewesen sein) Maxima bei 550 und 380 m μ , und an gepulvertem Material mit NaF-Zusatz bei 600, 500 und 380 m μ . TREITL¹² erhielt mit dem recht reinen Fluorit vom Sarntal bei Röntgenbestrahlung das Smakula-Spektrum mit einem zusätzlichen Maximum bei 770 m μ , mit der weit wirksameren Kathodenstrahlbehandlung aber statt des Maximums bei 580 m μ eines bei 565 m μ und statt bei 390 bei 380 m μ , und mit dem Fluorit von Derbyshire im weniger gestörten blau fluoreszierenden *b*-Gebiet mit Röntgenstrahlen das Smakula-Spektrum, wieder mit dem Maximum bei 760 m μ , mit Kathodenstrahlen aber das Maximum bei 560 statt bei 580 m μ . ADLER und KVETA erhielten mit dem Fluorit vom Sarntal bei Röntgenbestrahlung ebenfalls das Smakula-Spektrum; wurde aber der Kristall vorher in Luft geglüht, so traten wieder die Maxima 560 und 380 m μ auf. Interessant ist auch, daß ein solcher geglühter Kristall ein Jahr nach der Röntgenbestrahlung eine breite Bande mit Maximis bei 500 und 450 m μ zeigte. Es können hier auch die älteren Messungen von E. EYSANK¹³ herangezogen werden: bei sehr langer Radiumbestrahlung des Fluorits von Derbyshire rückte das Maximum 580 bis 550 m μ , und beim Pressen eines pulverisierten grünen Fluorits von Wölsendorf rückte das Maximum bei 590 bis 540 m μ (nicht von 580 bis 525 m μ , wie in V. u. L., S. 175 versehentlich angegeben worden war).

⁹ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 13. Januar 1955.

¹⁰ SCHULMAN, I. H., R. J. GINTHER u. R. D. KIRK: J. Chem. Phys. **20**, 1966 (1953).

¹¹ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II **166**, 199 (1957).

¹² TREITL, K.: Wien. Ber. IIa **162**, 432 (1953).

¹³ EYSANK, E.: Wien. Ber. IIa **145**, 387 (1936).

Jedenfalls sind Maxima zwischen 560 und 500 m μ , wie sie für violette Fluorite charakteristisch sind, größeren Störungen zuzuschreiben, sie treten nach Pressen (Pulverisieren) und nach Glühen in Gasen, sowie nach langer Bestrahlung oder langer Lagerung auf und sind verhältnismäßig stabil. So werden auch in NaCl die höheren Zentren durch stärkere Störungen begünstigt.

Der Verfasser¹⁴ hatte die damalige Situation in folgende Sätze zusammengefaßt:

„1. Das Smakula-Spektrum entspricht geringeren Störungen, das Mollwo-Spektrum stärkeren Störungen.

2. Die früher beobachteten Maxima über 700, bei 600, 550 und 500 m μ entsprechen stärkeren Störungen, wie für das Maximum bei 550 m μ schon früher angenommen worden war und auch aus den Messungen SCHULMANS u. Mitarb. geschlossen werden kann.

3. Die Lage der Maxima hinge im CaF₂ stärker von Störungen ab als in den Alkalihalogeniden, falls man mit SMAKULA annimmt, daß etwa das Maximum bei 400 m μ des Smakula-Spektrums und das Maximum bei 375 m μ des Mollwo-Spektrums denselben Zentren zukommen soll. Bei den Alkalihalogeniden sind Verschiebungen nur um 10 m μ bekannt.

4. Es bestätigt sich, daß die Absorptionsmaxima natürlicher Fluorite, sei es nach Bestrahlung, sei es im *Naturzustand*, mit jenen verfärbter künstlicher CaF₂-Kristalle übereinstimmen.

Die Zuordnung zu bestimmten Zentrenarten bleibt indessen ungewiß.“

Hieran ist auf Grund der neueren Arbeit von BONTINCK¹⁵ kaum etwas zu ändern. Daß durch die energiereichere Neutronenbestrahlung eine starke Zunahme der Absorption in der Gegend von 500 m μ erfolgt, die bei Röntgenbestrahlung fehlt, und die BONTINCK der Mollwoischen β -Bande zuschreibt, zeigt, daß dafür stärkere Störungen des Gitters erforderlich sind als für die Zentren des Smakula-Spektrums. Allerdings faßt BONTINCK das β -Zentrum als FZ auf, das α -Zentrum, Maximum bei 375 m μ , als Verbindung eines FZ mit einem Fluorion an einem Zwischen-gitterplatz; die höhere Energie müsse aufgewendet werden um diese Verbindung zu sprengen und so ein β -Zentrum zu bilden. Es dürften hier aber doch noch weitere Untersuchungen erforderlich sein. Insbesondere erscheint es mit dieser Auffassung nicht recht vereinbar, daß SMAKULA auch bei starker additiver Verfärbung die β -Bande nicht erhält, wenn die Verfärbung im Vakuum ohne Berührung mit dem Calcium erfolgt. Die Träger der Banden bei 675, 750 und 825 m μ sollen nach BONTINCK den R- und M-Zentren entsprechen, die jedenfalls stärkere Störungen bedeuten als die FZ. Für die Träger der Banden bei 560 und 590 m μ gibt BONTINCK keine Deutung. Eine endgültige Aufklärung der Fluorit-

¹⁴ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 13. Januar 1955.

¹⁵ BONTINCK, W.: Physica, Haag **14**, 639, 650 (1958).

absorptionsspektren wird wohl erst möglich sein, wenn künstliche ganz reine Kristalle und solche mit bekannten Seltene-Erdzusätze zur Verfügung stehen werden.

Daß die Färbung des Fluorits nach Überschreitung einer gewissen Strahlendosis wieder abnimmt, entsprechend dem Prinzip des optimalen Störgrades¹⁶, geht nicht nur aus dem Auftreten von Entfärbungshöfen im Fluorit von Wölsendorf (Schilling) hervor, sondern auch aus der Bemerkung DUNHAMS¹⁷, daß ein ursprünglich dunkelvioletter Fluorit in einer Mine in Derbyshire, in der während des Krieges der Radiumschatz eines Spitals aufbewahrt wurde, sich schließlich in der Nähe des Radiums entfärbt erwies.

4. Die rote Fluoreszenzbande des Fluorits

Bekanntlich zeigen die zweiwertigen Seltene-Erdionen charakteristische breite Fluoreszenzbanden¹⁸, und zwar Eu^{++} eine blaue, nachgewiesen an EuCl_2 und in CaF_2 , und zahlreichen anderen Grundmaterialien, Yb^{++} eine gelbgrüne in CaF_2 , Sm^{++} eine rote in EuCl_2 und in CaSO_4 , und Tb^{++} ebenfalls eine rote in CaSO_4 . Daß die blau fluoreszierenden Fluorite zweiwertiges Europium enthalten, wird durch Messungen der paramagnetischen Resonanz bestätigt, die eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie ergeben^{19, 20}.

Es lag nahe, trotz gewisser Bedenken die rote Fluoreszenz, die manche Fluorite teils im Naturzustand, teils nach Bestrahlung zeigen, dem zweiwertigen Samarium zuzuschreiben. Diese Annahme hat sich aber nicht bewährt; die Versuche von H. ADLER und I. KVETA²¹ zeigen vielmehr, daß diese Fluoreszenz nichts mit Samarium zu tun hat sondern wahrscheinlich von eingebautem Sauerstoff herrührt. Während sie nach Glühen in Luft, aber auch in N_2 und H_2 bei nachfolgender Röntgenbestrahlung stets die rote Bande erhalten, die sie als Glühbande (G-Bande) bezeichnen, fehlt diese Erscheinung, wenn das Glühen der Kristalle im Vakuum vorgenommen wird. Es wird angenommen, daß es Spuren von Feuchtigkeit in den verwendeten Gasen sind, welche die G-Bande verursachen, und es werden Gründe dafür gegeben, daß es sich um den Einbau von O^{2-} -Ionen (CaO) handelt: die G-Bande und die mit ihr verknüpfte starke Violettverfärbung tritt auch nach dem Glühen im Vakuum auf, wenn die Kristalle sich dabei in Berührung mit CaO befanden.

¹⁶ V. u. L. S. 34, 40.

¹⁷ DUNHAM, K.C.: Fluorspar, Mem. Geolog. Survey, Special Reports on the Mineral Resources of Britain, No. 4, 1952.

¹⁸ V. u. L. S. 188.

¹⁹ RYTER, CH., u. R. LACROIX: C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 2812 (1956).

²⁰ MATUMURA, O., K. HORAI u. Z. MIDUNO: J. Phys. Soc. Japan **12**, 768 (1958).

²¹ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II **166**, 199 (1957).

Daß es sich um eine Einwirkung von außen handelt, geht daraus hervor, daß die G-Bande auf eine je nach der Dauer des Glühens mehr oder weniger tief in das Innere reichende äußere Schichte beschränkt ist; diese Schichte ist auch von einer Trübung erfüllt, die wahrscheinlich durch ausgeschiedenes CaO gebildet ist. An den gasgeglühten Kristallen ließ sich alkalische Reaktion chemisch nachweisen. BONTINCK hat eingehend die chemischen Vorgänge beim Glühen von CaF_2 untersucht und gelangte zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

Die G-Bande hat das Schwärzungsmaximum auf Gevaert-Platten 70 A 74 bei 710 m μ , auf Gevaert 52 A 86 bei 720 m μ . Ihre Erregungsverteilung scheint mit den Absorptionsbanden bei 380 und 560 m μ zusammenzufallen. Zu starkes Glühen, mehrere Stunden bei 1000°C, scheint das Fluoreszenzvermögen wieder zu schwächen, entsprechend dem Prinzip des optimalen Störgrades. Mit der G-Bande befassen sich auch die interessanten Arbeiten von FEOFILOV²², doch hat er die Rolle des Sauerstoffs beim Aufbau des G-Zentrums anscheinend nicht bemerkt.

Der frühzeitig erkannte Zusammenhang zwischen der roten Fluoreszenz und starker Verfärbbarkeit²³ wird durch die Arbeit von ADLER und KVETA bestätigt, nur tritt jetzt an Stelle der damals angenommenen Sensibilisierung durch Sm^{++} die Sensibilisierung durch O'' . Daß aber Seltene Erden die Färbung begünstigen können, ergibt sich aus älteren Versuchen von Butement, der bei reduzierender Erhitzung von Sm-haltigen SrCl_2 Blaufärbung erhielt, und solchen des Verfassers²⁴, der Eu-haltiges CaCl_2 durch Erhitzen lila färbte, sowie aus einer neueren Arbeit von GRUEN u. a.²⁵, die finden, daß reines LaCl_3 durch UV und γ -Strahlen nicht gefärbt wird, sich aber dabei blau färbt, wenn es EuCl_2 enthält. Versuche von ADLER und KVETA²⁶ haben auch ergeben, daß CaF_2 -Proben mit Eu-Zusatz sich nach Glühen in Luft bei Röntgenbestrahlung viel tiefer verfärben als solche ohne Eu-Zusatz.

Bemerkenswert ist, daß nach²⁷ Fluoritspaltstücke vom Sarntal auch ohne Glühen nach Pressen auf 10 t/cm² und Bestrahlung, unter der sie sich stark violett färben, bei UV-Belichtung schwach aber merklich rot fluoreszieren. Die für die G-Bande maßgebliche Sauerstoffbindung scheint durch das Pressen gefördert zu werden. Damit dürfte es zusammenhängen, daß Fluoritpulver auch bei Glühen im Vakuum nie ganz frei von rotem Leuchten erhalten werden konnte.

²² FEOFILOV, P.P.: Dokl. Akad. Nauk USSR. **92**, 545 (1953); **98**, 949 (1954).

²³ V. u. L. S. 177.

²⁴ V. u. L. 199.

²⁵ GRUEN, D.M., J.G. CONWAY u. R.D. McLAUGHLIN: J. Chem. Phys. **25**, 1102 (1956).

²⁶ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II (im Druck).

²⁷ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II **166**, 199 (1957).

5. Zur Reduktion von Europium in CaF_2 ²⁸

H. ADLER und I. KVETA haben die Reduktion des Europiums in CaF_2 näher untersucht und dabei gewisse Angaben von S. MERKADER²⁹ berichtet. Es zeigt sich, daß die Reduktion des Eu^{+++} zu Eu^{++} in CaF_2 nicht nur beim Glühen in reduzierender Atmosphäre erfolgt sondern auch beim Glühen im Hochvakuum, wie am Auftreten der blauen Fluoreszenz zu erkennen ist. Hier muß das zusätzliche Elektron aus dem Kristall selbst stammen, wahrscheinlich von einem F' -Ion, das neutralisiert entweicht. Nach oxydierendem Glühen tritt nach Bestrahlung zunächst nur die rote G-Bande auf, wird diese aber durch längeres Liegen oder vorsichtiges Erwärmen beseitigt, dann erscheint die blaue Eu^{++} -Bande. Es handelt sich hier wohl um den Übergang eines Elektrons vom G-Zentrum zum Eu^{+++} .

Es wurde auch geprüft, ob eine Reduktion ohne Bestrahlung beim Fällen des CaF_2 aus *siedender* CaCl_2 -Lösung mit *siedender* Flußsäure erfolgt, oder beim Erhitzen schon gefällten CaF_2 . Eu bei Temperaturen zwischen 250 und 350° C mit Wasser unter erhöhtem Druck. Die Ergebnisse waren durchaus negativ, was wieder dafür spricht, daß in der Natur das Europium in der dreiwertigen Form eingebaut und erst durch radioaktive Einwirkung reduziert wird.

6. Die Farb-Bänderung der Fluorite³⁰

Bekanntlich zeigen viele Fluorite eine Farb-Bänderung nach Anwachszonen, am häufigsten grün und violett. Es wurde geprüft, ob der Unterschied der Farbe einen Unterschied der Radioaktivität parallel geht. HANNE ELLIS-LAUDA³¹ hat geschliffene Oberflächen grün und violett gebänderter Fluorite von Wölsendorf und Pe-Shan (China) auf Kernemulsionsplatten exponiert und die resultierenden α -Bahns Spuren ausgezählt. Die Radioaktivität erwies sich als sehr ungleichmäßig verteilt, ohne daß verschiedenfarbige Streifen merklich verschiedene mittlere Aktivitäten ergaben. Aus dem Ergebnis der Zählung ließ sich ein durchschnittlicher Urangehalt von der Größenordnung 10^{-6} g im Gramm Fluorit errechnen, in Übereinstimmung mit anderen Schätzungen. Bestätigt wurde das Fehlen eines Zusammenhanges zwischen Farbton und Urangehalt durch Beobachtung der grünen Uranfluoreszenz, welche die Fluorite nach starkem Glühen zeigen: violett und grün gewesene Proben fluoreszierten nach dem Ausglühen ziemlich gleich hell, die grün gewesenen Proben sogar eher etwas heller, so daß die violette Farbe hier keinesfalls auf stärkere Radioaktivität zurückzuführen ist. Das Ergebnis

²⁸ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II (im Druck).

²⁹ MERKADER, S.: Wien. Ber. IIa **149**, 349 (1940).

³⁰ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. IIa **162**, 269 (1953).

³¹ ELLIS-LAUDA, H., u. K. PRZIBRAM: Wien. Anz. 24. Februar 1955.

war zu erwarten, da ja die grüne Farbe ohne weitere radioaktive Einwirkung durch Druck in Violett übergeführt werden kann³², die violette in manchen Fällen (Ramshaw und Sedling Mine, Weardale) durch vorsichtiges Erwärmen in Grün³³. Es kann sich also in den verschiedenfarbigen Streifen nur um Unterschiede im Störgrad, verschiedene Sensibilisierung und dergleichen handeln.

Während die hier besprochene Bänderung schon im Naturzustand am Farbunterschied zu erkennen ist, ist sie bei dem hier vielfach untersuchten gelblichen Fluorit von Derbyshire im Naturzustand nur „potentiell“: die natürliche gelbliche Farbe, bedingt durch den Ausläufer der Absorptionsbande bei $228\text{ m}\mu$ und wahrscheinlich auch radioaktiven Ursprungs, ist ganz gleichmäßig verteilt; erst Bestrahlung läßt die verschiedenfarbigen, auch verschiedenfarbig fluoreszierenden Streifen, die rot fluoreszierenden *a*-Gebiete und die blau fluoreszierenden *b*-Gebiete erscheinen. Die Bänderung wird auch durch Glühen in Luft entwickelt, da dann die *a*-Gebiete, und nur diese eine Trübung zeigen³⁴.

Auch in den gebänderten Fluoriten scheinen die grünen Teile mehr Seltene Erden zu enthalten als die violetten, wenigstens zeigen sie im allgemeinen eine stärkere Eu^{++} -Fluoreszenz als letztere, wobei am Fluorit von Pe-Shan bewiesen werden konnte, daß dies nicht von verschiedener Absorption herrührt. Eigenartig ist das Verhalten mancher grün und violett gebänderter Fluoritproben vom Weardale (Ramshaw Mine): Bei der Temperatur der flüssigen Luft fluoreszieren die grünen Streifen blau, die violetten grün; es muß hier das Konzentrationsverhältnis von Eu^{++} zu Yb^{++} in ersteren größer sein als in letzteren, wieder ein Beispiel für die merkwürdige ungleiche Anreicherung verschiedener Seltenen Erden. Daß hier überhaupt das Yb^{++} -Leuchten auftritt, schien wieder eine Ausnahme von der Regel zu sein, daß das Yb nur in Fluoriten aus der Nähe sauren Magmas dominiert; indessen haben sich Anzeichen dafür ergeben, daß den Weardaler Fluoritlagern eine granitische Intrusion unterlagert ist³⁵.

7. Zur Verfärbung von Feldspäten, Calcit und Kunzit

Daß die grüne Farbe des Amazonits eine Bestrahlungsfarbe ist, geht schon aus Versuchen von ELISEEV hervor, die vom Verfasser³⁶ an Proben aus Sibirien und vom Pike's Peak bestätigt werden konnte. Durch Erhitzen wird die grüne Farbe zerstört und die Stücke werden lila-grau. Durch Röntgen- oder Radiumbestrahlung wird die grüne Farbe regeneriert, allerdings mit Grau vermischt. Thermolumineszenz tritt beim

³² V. u. L. S. 173.

³³ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. IIa **162**, 275 (1953).

³⁴ ADLER, H., u. INGRID KVETA: Wien. Ber. II **166**, 199 (1957).

³⁵ BOTT, M. H. P., u. D. MASSON-SMITH: J. Geolog. Soc. Lond. **63**, 119 (1957).

³⁶ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 5. Mai 1955.

Entfärben nicht auf, doch ist dies kein Argument gegen eine Bestrahlungsfarbe, da Amazonit auch nach künstlicher Bestrahlung nur eine schwache flüchtige Thermolumineszenz zeigt. Eine Abschätzung der Radioaktivität des Amazonits und der zur Grünfärbung im Laboratorium erforderlichen Strahlendosis zeigt, daß schon der Kaliumgehalt des Minerals genug Energie liefert, um in einer geologisch genommenen kurzen Zeit ($50 \cdot 10^6$ Jahren) die Färbung zu bewirken³⁷.

Ein durchscheinender grüner Mikroklin von Evje, Südnorwegen, verhält sich anders: durch Erhitzen wird er nicht lila-grau sondern farblos, wie neuerdings OFTEDAL³⁸ an einem offenbar ähnlichem Material gefunden hat; durch Bestrahlung wird er nicht wieder grün sondern grau; es ist wohl dasselbe Grau, das sich beim wiedergefärbten Amazonit der grünen Farbe beimischt. Wiederholt ist darauf hingewiesen worden³⁹, daß in der Natur nicht immer dieselben Bestrahlungsfarben auftreten müssen wie im Laboratorium, denn erstens können in letzterem nicht die schwachen Intensitäten und langen Zeiten angewendet werden, wie sie in der Natur wirksam sind, und zweitens können durch das rasche Erhitzen und Wiederabkühlen bei der künstlichen Entfärbung andere Verfärbungszentren gebildet werden, als das Mineral im Naturzustand enthält.

Der Übergang der Farbe des Amazonits von Grün in Lila-Grau und zurück legt die Annahme nahe, sie rühre von Mangan her, das im Amazonit nachgewiesen ist. Eine Färbung durch Rubidium, die auch in Betracht gezogen wird, ist unwahrscheinlich im Hinblick auf die geringe Stabilität der bekannten Rubidiumfärbungen, es wäre denn daß besonders stabilisierende Verunreinigungen zugegen wären.

Gelegentlich⁴⁰ ist auch die Vermutung ausgesprochen worden, die rotbraune Farbe von Feldspaten in der Nachbarschaft von Pechblende sei eine Bestrahlungsfarbe. Hiefür konnten aber keine Beweise gefunden werden: die Farbe wird durch Erhitzen nicht zerstört und durch Bestrahlung nicht beeinflusst, auch zeigen Dünnschliffe an der Grenze zwischen Uranerz und Feldspat weder Ver- noch Entfärbungssäume, wie sie zu erwarten wären, wenn die Farbe durch die α -Strahlen des Urans bewirkt wären⁴¹.

Es seien hier noch einige Arbeiten angeführt, die ältere Angaben des Verfassers und seiner Mitarbeiter bestätigen.

Die Verfärbung des Calcits (gelb) wird durch einfache Schiebung nicht beeinflusst, wie an nach BAUMHAUER hergestellten Umlappzwillingen gefunden wurde; Verformung durch Translation aber führt die

³⁷ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II **165**, 281 (1956).

³⁸ OFTEDAL, I.: J. Min. Soc. Lond. **31**, 417 (1957).

³⁹ V. u. L. 115, 130.

⁴⁰ KIRSCH, G.: Geologie und Radioaktivität. Wien u. Berlin 1928

⁴¹ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II **165**, 281 (1956).

Farbe in Blaulich-Grau über⁴². Diese älteren Ergebnisse sind von HANDIN u. a.⁴³ durch Anwendung viel stärkerer Strahlenquellen in noch überzeugenderer Weise bestätigt worden: wird der Druck so angewendet, daß nur einfache Schiebungen auftreten, so ist die Bestrahlungsfarbe gelb, bewirkt aber der Druck Translationen, so werden die Kristalle tief blau!

Was den Kunzit betrifft, konnte Miss CLAFFY⁴⁴ bestätigen, daß auch die rosa Farbe eine Bestrahlungsfarbe ist, wie Fräulein ZEKERT und der Verfasser⁴⁵ gefunden hatten. Damit stimmt überein, daß nach Angaben von J. SINKANKAS⁴⁶ die Farbe des Kunzits nach der Zutageförderung am Tageslicht ausbleichen soll.

8. Die Fluoreszenz des adsorbierten Wassers

Wie EWLES⁴⁷ schon vor längerer Zeit bemerkt hat, zeigen viele farblose anorganische Stoffe, die trocken nicht fluoreszieren, im feuchten Zustande eine bläuliche Fluoreszenz, die dem adsorbierten Wasser, vielleicht der OH-Gruppe, zuzuschreiben ist. Durch Erhitzen wird das Fluoreszenzvermögen vernichtet, tritt aber nach Befeuchten wieder auf⁴⁸.

Der Verfasser konnte diese Fluoreszenz adsorbierten Wassers an vielen Mineralien im Naturzustande und an vielen synthetischen Chemikalien nachweisen^{49, 50}. Sie ist charakterisiert durch ein oder zwei Emissionsmaxima zwischen 430 und 480 m μ *, wird durch Glühen vernichtet, kehrt aber in vielen Fällen nach Befeuchtung oder langem Liegen an der feuchten Luft wieder. Die Regeneration des Fluoreszenzvermögens der ausgeglühten Proben erfolgt bei Temperaturerhöhung viel rascher als bei Zimmertemperatur, eine Erscheinung, die der Verfasser als durch Temporn reversible Fluoreszenz bezeichnet, siehe Tabelle 2; zu dieser ist zu bemerken, daß bei manchen der angeführten Substanzen das Glühen eine chemische Veränderung bewirkt, z.B. bei den Carbonaten. Notwendige Bedingung für die reversible Fluoreszenz ist eine feine Pulverisierung⁵¹. Während es bei Zimmertemperatur meist Tage dauert,

* Die Photometerkurven zeigen nur ein Maximum im Blau, doch ergab die Korrektur wegen der Intensitäts- und Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung bisweilen zwei Maxima; im Hinblick auf die Unsicherheit der Korrektur ist ihre Realität noch fraglich.

⁴² V. u. L. S. 210.

⁴³ HANDIN, J., D. V. HIGGS, D. R. LEWIS u. P. K. WEYL: Bull. Geol. Soc. Amer. **68**, 1203 (1957).

⁴⁴ CLAFFY, E.: Amer. Mineral. **38**, 919 (1953).

⁴⁵ V. u. L. S. 219.

⁴⁶ SINKANKAS, J.: Gem and Gemology **9**, 80 (1957).

⁴⁷ EWLES, J.: Nature, Lond. **126**, 706 (1930) und spätere Arbeiten.

⁴⁸ EWLES, J., u. G. C. FARNELL: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 216 (1949).

⁴⁹ PRZIBRAM, K.: Nature, Lond. **173**, 319, 864 (1957).

⁵⁰ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II **166**, 111 (1957).

⁵¹ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 12. Juni 1958.

Tabelle 2. *Die durch Tempern reversible Fluoreszenz pulverförmiger Stoffe*

wurde beobachtet an:	wurde unter denselben Bedingungen nicht beobachtet an:
CaO, KAHLBAUM ^{1,2}	NaCl, EIMER & AMEND ⁵
SrO, KAHLBAUM ¹	KCl, KAHLBAUM ²
BaO, Ursprung unbekannt ¹	CaF ₂ , SCHUCHARDT reinst
MgCO ₃ , KAHLBAUM ^{1,2}	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O, KAHLBAUM ²
CaCO ₃ , KAHLBAUM ^{1,2}	Sr(NO ₃) ₂ , KAHLBAUM ⁶
CaCO ₃ , JOHNSON, MATHEY, Co. ⁸	Ba(NO ₃) ₂ , KAHLBAUM
SrCO ₃ , KAHLBAUM	Borax
BaCO ₃ , KAHLBAUM ^{1,2}	Tinkalkonit (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O) ⁷
Li ₂ CO ₃ , KAHLBAUM	Anhydrit von STASSFURT
NaHCO ₃ , Th. Tyter & Co. ^{1,3}	
CaSO ₄ , von Professor A. BRUCKL ¹	
SrSO ₄ , KAHLBAUM	
BaSO ₄ , KAHLBAUM ²	
Na ₂ SO ₄ , KAHLBAUM ^{1,2}	
K ₂ SO ₄ , KAHLBAUM ^{1,2}	
Na ₂ HPO ₄ , KAHLBAUM ²	
NaF, Österreichische Heilmittelstelle	
K-Ge-Zeolith, von Professor H. NOVOTNY ^{1,4}	
Al ₂ O ₃ , Merck, zur Chromatographie nach BROCKMANN	
SiO ₂ , Kieselsäureanhydrid KAHLBAUM	
Orthoklas von BAVENO und MIASK	
Mikrolin von Königsalm	
Amazonit vom Pike's Peak	
Anhydrit von Kreuth ¹ und Harz ¹	
Desmin von Island	
Analcim von Fronbach	
Skolezit von Island	
Heulandit von Rom?	
Chabasit von Rübendörfl	
Colemanit, Türkei	

¹ Fluoreszenz nach Glühen gelblich.² Pro analysi.³ Sterling Brand Chemical Reagents.⁴ Siehe WITTMANN, A., u. H. NOVOTNY: Mh. Chem. **87**, 654 (1956).⁵ Tested Purity Reagents.⁶ Kristallisiert, Ba-frei.⁷ Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.⁸ Spec. pure.

ehe die Fluoreszenz beim Liegen an der Luft wieder auftritt, genügen hiezu bei 300° C im Ofen meist 60 sec, bei 500° C schon 15 bis 30 sec. Dabei steigt die Temperatur des in einem Glasrohr befindlichen Pulvers von Zimmertemperatur bis gegen 200° C. Die Fluoreszenz kommt nicht wieder, wenn die Proben gleich nach dem Ausglühen in ausgeheizte Glasröhren eingeschmolzen werden. Sie müssen vor der Wiedererwärmung kurze Zeit — meist genügt weniger als eine Minute — offen an der Luft gelegen sein, was bei den hier besprochenen Versuchen schon dadurch gegeben war, daß das Pulver zur Beobachtung der Fluoreszenz vor der Analysenlampe immer neben eine Probe im Naturzustand und eine nur ausgeglühte auf eine nicht-fluoreszierende

Unterlage geschüttet wurde, am besten zur Vermeidung jeder möglichen Kontamination auf ausgeglühtes Platinblech.

Die nächstliegende Deutung der durch Tempern reversiblen Fluoreszenz ist die folgende: durch Glühen — es genügt meist eine Minute bei 800 bis 900° C — wird das Wasser und damit die Fluoreszenz vertrieben; nach dem Auskühlen der feuchten Luft * exponiert nimmt das Pulver durch Oberflächenadsorption etwas Feuchtigkeit auf, dies führt aber noch nicht zur Fluoreszenz. Erst die Zufuhr einer Aktivierungsenergie durch Wiedererwärmen bewirkt die festere Bindung des Wassers an die Oberfläche (aktive Stellen? Einbau von OH?), die eine hinreichende Verschiebung der Energieniveaus zur Folge hat, so daß eine Erregung von Fluoreszenz durch langwelliges UV möglich wird.

Es sei hier auf die Versuche von CLAFFY und SCHULMAN⁵² und von WILKE⁵³ hingewiesen, die zeigen, daß die Fluoreszenz kupferaktivierter Zeolithe durch Spuren von Feuchtigkeit begünstigt wird, was WILKE auf den Einbau von OH in das Leuchtzentrum zurückführt.

In vielen Fällen wird auch die Fluoreszenz im Naturzustand durch mäßiges Tempern verstärkt, was wohl ebenso zu erklären ist, wie ihr Wiederauftreten nach Ausglühen und Wiedererwärmen.

Eine häufige Erscheinung ist auch das Übergehen der Fluoreszenzfarbe von Grünlichblau in Gelb durch Glühen, als Folge der relativen Zunahme einer langwelligeren Emissionsbande. An Calcit wurde dies sowie die Wirkung des Wassers schon von KREUTZ⁵⁴ und von DÉRIBÉRE⁵⁵ gefunden.

Mit dem Nachweis, daß die grünlich-bläuliche Fluoreszenz der Feldspate von Wasser herrührt⁵⁶, ist das Paradoxon behoben, daß diese magmatischen, bei hoher Temperatur entstandenen Mineralien ein Fluoreszenzvermögen aufweisen, das durch Glühen vernichtet werden kann. Das Wasser dürfte hier aus dem Magma stammen. Die Beobachtung einer Radio-Photofluoreszenz, die jenes Paradoxon auch hätte erklären können, an einem Feldspat, Amazonit, hat sich nicht bestätigt^{57,58}.

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Nach neueren Versuchen scheint das Wasser nicht nur aus der Luft stammen zu können, sondern auch aus der Wasserhaut auf den festen Körpern, mit denen das Pulver in Berührung kommt. Daß Wasser und nicht eine andere aus der Luft (Schwebestoffe) oder von den genannten Festkörperoberflächen stammende Verunreinigung der Aktivator ist, geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß Befeuchten des geglühten Pulvers geradeso wirkt wie Wiedererwärmen.

⁵² CLAFFY, E., u. J. H. SCHULMAN: Amer. Mineral. **36**, 272 (1957).

⁵³ WILKE, K. TH.: Z. phys. Chem. **207**, 45 (1957).

⁵⁴ KREUTZ, ST.: Bull. internat. Polon. **1936**, 486.

⁵⁵ DÉRIBÉRE, M.: Les applications pratiques de la luminescence, 3. Aufl., S. 61. 1955.

⁵⁶ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 12. Juni 1958.

⁵⁷ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 5. Mai 1955.

⁵⁸ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz. 8. Dezember 1955.

Auch an gepulvertem Wollastonit vom Monte Baldo wird die durch Glühen zerstörte Fluoreszenz durch Befeuchten regeneriert, die durch Tempern reversible Fluoreszenz konnte aber hier nicht beobachtet werden.

Ein anderes Mineral, bei dem die bläuliche Fluoreszenz sicher auch von aufgenommenem Wasser herrührt, ohne daß bisher durch Tempern reversible Fluoreszenz unter den sonst wirksamen Bedingungen gefunden werden konnte, ist der Talk: sein Fluoreszenzvermögen wird durch Glühen zerstört, durch Kochen mit destilliertem Wasser regeneriert.

An Talk wurde eine Beobachtung gemacht, die erst recht merkwürdig zu sein schien, dann aber eine triviale Erklärung gefunden hat. Herr Dr. A. SCHIENER, Direktor der Mineralogischen Abteilung des Naturhistorischen Museums, hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn ein stark fluoreszierendes Handstück Talk mit dem Hammer geschlagen wird, die getroffenen Stellen vor der Analysenlampe dunkel auf hellem Grund erscheinen. Es hat sich dann gezeigt, daß schon Kratzen mit dem Fingernagel genügt um eine dunkle Spur zu hinterlassen. Es handelt sich aber nur um eine Zerstörung der optischen Kontinuität: Abwischen oder Aufsetzen eines Wassertropfens stellt die helle Fluoreszenz sofort wieder her, während auf die hellfluoreszierende Oberfläche aufgestreutes Talkpulver dunkel auf hellem Grund erscheint.

Es fehlt noch die quantitative Messung der durch Tempern reversiblen Fluoreszenz. Indessen haben diese Untersuchungen schon zweierlei ergeben: 1. Eine grünlich-bläuliche Fluoreszenz vieler Mineralien rührt von Wasser her, und 2. die Adsorption des Wassers erfolgt in zwei Stufen, einer lockeren Oberflächenadsorption und einer die Zufuhr einer Aktivierungsenergie erfordernden festeren Bindung, die zur Fluoreszenz führt.

WAWILOW und TUMMERMANN⁵⁹ haben eine durch Filter-UV erregbare bläuliche Fluoreszenz des Wassers beobachtet, die nur schwer durch wiederholte Destillation beseitigt werden kann. Wir konnten dasselbe an frisch gefallenem Schnee und an seinem Schmelzwasser feststellen, Emissionsmaximum bei etwa 430 m μ , in hinreichender Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren. Die Deutung dieser Fluoreszenz steht noch nicht fest, während WAWILOW und TUMMERMANN sie vermutungsweise auf irgendwie gebundenen Sauerstoff zurückführen wollten, glaubt IVEKOVIC⁶⁰ sie organischen Verunreinigungen zuschreiben zu können. Wäre es aber nicht möglich, daß es sich auch hier um adsorbiertes Wasser handelt, nicht an einer festen Oberfläche sondern an den Molekülen irgendwelcher Verunreinigungen? Die Tat-

⁵⁹ WAWILOW, S. I., u. I. A. TUMMERMANN: Z. Physik **54**, 270 (1929). Diese Fluoreszenz war übrigens schon früher von A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM und B. ROSEN [Z. Physik **51**, 511 (1928)] gelegentlich einer Arbeit über den Raman-Effekt des Wassers bemerkt worden.

⁶⁰ IVEKOVIC, H.: Naturwiss. **18**, 232 (1930). — Z. Hyg. Infekt.-Kr. **112**, 54 (1931).

sache, daß WAWILOW und TUMMERMANN eine ähnliche Fluoreszenz auch an anderen Flüssigkeiten gefunden haben, ist kein zwingendes Gegenargument, da bei OH-haltigen Flüssigkeiten diese Gruppe maßgebend sein könnte, bei anderen schwer zu beseitigende Feuchtigkeitsspuren.

9. Zur Fluoreszenz der Haut^{61, 62}

Gleichsam als Nebenprodukt der unter 8. besprochenen Untersuchung wurden neue Erkenntnisse über die bekannte bläulich-weiße Fluoreszenz der Haut gewonnen.

Der Verfasser hatte ursprünglich gemeint, die durch Tempern reversible Fluoreszenz an größeren Stücken Feldspat beobachtet zu haben⁶³. Kontrollversuche haben aber ergeben, daß die Verstärkung der Fluoreszenz nach Wiedererwärmen dieser ausgeglühten Stücke, im Gegensatz zu feinem Pulver, nur erfolgt, wenn sie nach dem Ausglühen mit der Hand berührt worden waren⁶⁴. Hier handelt es sich also nicht um aus der Luft aufgenommene Feuchtigkeit, sondern um Hautsubstanz⁶⁵. Daß die verstärkte Fluoreszenz an den ausgeglühten und mit der Hand berührten Stücken erst nach Wiedererwärmen bemerkbar wird, rührt daher, daß die Haut- — die äußere Hornhautschicht — nach passender Wärmebehandlung wesentlich stärker fluoresziert als im Naturzustand. Bei fortschreitender Vorerhitzung fluoreszieren Hautstückchen erst heller bläulich-weiß, dann stark gelb und schließlich dunkel orangerot. Dabei geht die Eigenfarbe der Haut über hell Rotbraun in dunkel Schwarzbraun über. Die angegebene Farbänderung des Fluoreszenzlichtes ist auf die Änderung der Absorption in der gebräunten Haut zurückzuführen. Daß es sich nicht um eine Änderung der Emission handelt, zeigt sich darin, daß sich mit Wasser aus der gebräunten, gelb fluoreszierenden Haut ein intensiv blau fluoreszierender Extrakt gewinnen läßt. Die fluoreszierende Substanz dieses Extraktes vermag ein Bakterien-Glasfilter zu passieren und zeigt im Ultramikroskop einen blauen Kegel, der zum größten Teil von Fluoreszenz und nur zum geringsten von einem Tyndall-Effekt herührt. Beim Eintrocknen des Extraktes durch Verdunsten bleibt ein brauner Rückstand, der verhältnismäßig schwach fluoresziert; ein aufgesetzter Wassertropfen stellt die helle Fluoreszenz sofort wieder her. Es wäre nach obigem verlockend anzunehmen, daß auch da die Adsorption des Wassers im Spiele sei, doch wird es sich hier eher um die bekannte Begünstigung der Fluoreszenz durch Lösung handeln, wobei aber noch zu prüfen wäre, ob nicht beide Erscheinungen zusammen hängen.

⁶¹ PRZIBRAM, K.: Naturwiss. **44**, 393 (1957).

⁶² PRZIBRAM, K.: Nature, Lond. **182**, 520 (1958).

⁶³ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II **165**, 281 (1956).

⁶⁴ PRZIBRAM, K.: Wien. Ber. II **166**, 111 (1957).

⁶⁵ Vgl. hierzu die Notiz von HALLA, F., u. R. VAN TASSEL [Naturwiss. **43**, 444 (1956)] über den Geruch von Gesteinsfunken.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

γ_5 -Invarianz und starke Wechselwirkungen

Von

BERTHOLD STECH und GUSTAV KRAMER

(Eingegangen am 16. Dezember 1958)

In a previous letter⁶ a generalized γ_5 -invariance for strong interactions has been proposed and some consequences of this invariance have been outlined. The present paper contains the detailed proof and discussion of these consequences. For the baryon-pion interactions one obtains two possible forms for the coupling:

- a) The coupling is determined by the total I-spin vector current and contains no direct $A\Sigma\pi$ -coupling. This interaction turns out to be strictly parity conserving even in the presence of electromagnetic and I-spin invariant K -meson couplings.
- b) The baryon-pion interaction has global symmetry and thus contains a direct $A\Sigma\pi$ -coupling. In this case the baryon-pion interactions are strictly parity conserving only as long as one can neglect unsymmetric K -meson couplings. The K -meson couplings themselves should violate the invariance against space reflections.

Das Studium der schwachen Wechselwirkungen zeigte, daß der Erhaltungssatz der Parität kein universell gültiges Gesetz ist. Nur für das Produkt aus Ladungskonjugation und Paritätsoperation scheint ein strenger Erhaltungssatz zu bestehen¹. Mit dem Verlust der Paritätsinvarianz sind die schwachen Wechselwirkungen jedoch nicht komplizierter geworden. Im Gegenteil, ein bereits früher vermutetes² Invarianzprinzip — die γ_5 -Invarianz — hat sich bewährt und gibt bei seiner konsequenten Anwendung als einzig mögliche Wechselwirkung die experimentell gut gesicherte V - A -Wechselwirkung²⁻⁴. Die γ_5 -Invarianz besagt, daß der Wechselwirkungsoperator in sich übergeht, wenn die Wellenfunktion ψ eines beliebigen in der Wechselwirkung vorkommenden Spinteilchens durch $\gamma_5\psi$ ersetzt wird:

$$\psi \rightarrow \gamma_5 \psi.$$

Neben den schwachen Wechselwirkungen zeigt auch die elektromagnetische Wechselwirkung diese Invarianz. In diesem Falle ist jedoch mit dieser Invarianz keine Paritätsverletzung verbunden, da bei der elektromagnetischen Wechselwirkung jedes Teilchen quadratisch an das Feld gekoppelt ist und die Eichinvarianz die Axialvektorkopplung ausschließt. Eine spezielle Konsequenz der γ_5 -Invarianz für die elektromagnetische Wechselwirkung ist das Verbot einer *direkten* Kopplung der (nackten)

¹ BURG, M. T., V. E. KROHN, T. B. NOVEY, G. R. RINGO u. V. L. TELEGI: Phys. Rev. Lett. **1**, 324 (1958).

² STECH, B., u. J. H. D. JENSEN: Z. Physik **141**, 175, 403 (1955). Für eine ähnliche Invarianzforderung vgl. auch J. TIOMNO: Nuovo Cim. **1**, 226 (1955).

³ SUDARSHAN, E. C. G., u. R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **109**, 1860 (1958).

⁴ FEYNMAN, R. P., u. M. GELL-MANN: Phys. Rev. **109**, 193 (1958).

Elementarteilchen mittels eines Pauli-Zusatzmomentes. Aus der Invarianzforderung folgt daher das von GELL-MANN⁵ diskutierte „Prinzip der minimalen elektromagnetischen Wechselwirkung“.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zu untersuchen, ob die γ_5 -Invarianz auch auf die starken Wechselwirkungen anwendbar ist und welche Konsequenzen für den Kopplungsansatz resultieren⁶.

Auf den ersten Blick scheint eine Anwendung auf die starken Wechselwirkungen unmöglich zu sein. Bei der π -Meson-Nukleon-Wechselwirkung hat man verschiedene Teilchen (Neutron, Proton) miteinander gekoppelt, so daß die Erfüllung der Invarianzforderung es notwendig macht genau wie bei den schwachen Wechselwirkungen den Projektionsoperator $\frac{1}{2}(1 + \gamma_5)$ einzuführen: Die Kopplung sollte daher die Form haben

$$L_W = \frac{f}{m} \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \vec{\tau} \psi \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}. \quad (1)$$

In dieser Gleichung bezeichnet L_W den Wechselwirkungsanteil der Lagrange-Dichte, ψ das Nukleonen- und Φ das π -Mesonenfeld. Die Pfeile charakterisieren Vektoren im Isospinraum.

Dieser Ansatz führt augenscheinlich zur Verletzung der Paritätserhaltung und steht damit im Gegensatz zu vorliegenden experimentellen Daten aus der Kernphysik und aus der π -Meson-Nukleon-Streuung⁷⁻⁹. Betrachtet man die γ_5 -invariante Wechselwirkung (1) jedoch genauer, so erkennt man, daß der Vektoranteil $\frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi$ wegen der Kontinuitätsgleichung in 0-ter Näherung keinen Beitrag liefert. Hierdurch wird eine Verallgemeinerung des Ansatzes (1) nahegelegt: Man wähle in der Kopplung an Stelle des Stromes $\frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi$ einen Gesamtstrom \vec{j}_μ , für den eine Kontinuitätsgleichung streng gültig ist. Diese Hypothese ist verwandt mit der Annahme FEYNMANs und GELL-MANNs, das in schwachen Wechselwirkungen der totale Isotopen-Spin-Vektorstrom gekoppelt ist⁴. In unserem Falle errechnet sich jedoch der Strom aus der Lagrange-Funktion, in der er nach unserer Annahme selbst vorkommt. Um ihn zu bestimmen, ist daher ein „selbstkonsistentes“ Verfahren notwendig: Die Lagrange-Dichte

$$L_W = \frac{f}{m} \left(\vec{j}_\mu + \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\tau} \psi \right) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \quad (2)$$

soll γ_5 -invariant sein und aus den zugehörigen Bewegungsgleichungen soll die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{j}_\mu = 0 \quad (3)$$

folgen. Gl. (2) kann zunächst noch etwas allgemeiner in der Form geschrieben werden

$$L_W = \frac{f}{m} (\vec{j}_\mu + \vec{j}_\mu^A) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}, \quad (4)$$

⁵ GELL-MANN, M.: Nuovo Cim. **4**, Suppl. 2, 848 (1946).

⁶ STECH, B.: Phys. Rev. Lett. (im Druck).

⁷ TANNER, N.: Phys. Rev. **107**, 1203 (1957).

⁸ WILKINSON, D.H.: Phys. Rev. **109**, 1603 (1958).

⁹ HEER, E., A. ROBERTS u. J. TINLOT: Phys. Rev. **111**, 645 (1958).

wobei \vec{j}_μ^A einen Axialvektorstrom bezeichnet, der die effektive Wechselwirkung bestimmt. Die Berechnung von (4), unter Berücksichtigung der Bedingung (3) ist im Anhang durchgeführt. Es ergibt sich

$$L_W = \frac{f}{m} Q \left\{ \vec{j}_\mu^0 + \vec{j}_\mu^A \right\} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}. \quad (5)$$

In diesem Ausdruck ist Q ein Operator, der durch die Beziehung definiert ist

$$Q \left\{ \vec{X} \right\} = \frac{1}{1 + (f/m)^2 \vec{\Phi}^2} \left\{ \vec{X} + \frac{f}{m} \left[\vec{\Phi} \times \vec{X} \right] + \frac{f^2}{m^2} \vec{\Phi} (\vec{\Phi} \cdot \vec{X}) \right\}, \quad (6)$$

wobei zur Abkürzung $X = \vec{j}_\mu^0 + \vec{j}_\mu^A$ gesetzt wurde.

\vec{j}_μ^0 bezeichnet den Isospinvektor-Strom der für die freien Teilchen gilt. Der Strom der freien Nukleonen und freien π -Mesonen ist *

$$\vec{j}_\mu^0 = \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi - \left[\vec{\Phi} \times \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \right]. \quad (7)$$

Die Gl. (5) besitzt also in der Tat die γ_5 -Invarianz, wenn $\vec{j}_\mu^A = \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \gamma_5 \psi$ gesetzt wird wie in Gl. (2).

Das Verschwinden der Divergenz des Stromes \vec{j}_μ verbürgt nunmehr die Äquivalenz der neuen Lagrange-Funktion mit einer Lagrange-Funktion, die diesen Strom nicht mehr enthält, sondern nur die gewohnte Axial-Vektor-Kopplung; sie ist daher spiegelsymmetrisch.

Der Isospinvektor-Strom \vec{j}_μ ist natürlich nur divergenzfrei, wenn keine isospinverletzende elektromagnetische Wechselwirkung vorliegt. Aus der Eichinvarianz der elektromagnetischen Kopplung folgt jedoch, daß die strenge Äquivalenz des neuen Ansatzes (2) mit der üblichen Axialvektor-Kopplung auch bei der Anwesenheit elektromagnetischer Wechselwirkungen noch gültig ist. Die Eichinvarianz verlangt nämlich für die Divergenz des Isospinvektor-Stromes

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{j}_\mu = -e A_\mu \left[\vec{e}_3 \times \vec{j}_\mu \right], \quad (8)$$

wobei \vec{e}_3 einen Einheitsvektor in 3-Richtung im Isoraum und A_μ das Vektorpotential bezeichnet. Andererseits ist jedoch bei Vorliegen einer elektromagnetischen Wechselwirkung $\frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}$ in (2) durch den Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} + e A_\mu \left[\vec{e}_3 \times \vec{\Phi} \right] \quad (9)$$

zu ersetzen. Bei einer partiellen Integration in Gl. (2) oder (4) heben sich daher die entsprechenden Zusatzglieder gerade weg.

Damit ist gezeigt, daß die neue γ_5 -invariante Yukawa-Kopplung äquivalent mit einer Axialvektorkopplung ist und infolgedessen die Parität erhält. Das Ergebnis dieses Abschnittes läßt sich aber auch folgendermaßen formulieren: Zusammen mit der Hypothese der Kopplung des totalen Stromes bestimmt das γ_5 -Invarianzprinzip eindeutig die Yukawa-Kopplung und diese erweist sich als paritätsinvariant.

Nun ist es einfach die Konsequenzen unserer Annahme für die allgemeine Baryon- π -Meson-Wechselwirkung, die auch die Hyperonen

* Der relative Koeffizient der beiden Stromanteile wird durch die Eichinvarianz oder die Isospininvarianz [vgl. Anhang Gl. (A.1)] bestimmt.

einschließt, zu übersehen. Gl. (5) mit (6) gilt weiterhin und der „freie“ Strom \vec{j}_μ^0 lautet nunmehr:

$$\vec{j}_\mu^0 = \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi + \left[\vec{\Sigma} \times \gamma_\mu \vec{\Sigma} \right] + \frac{1}{2} \vec{\Xi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \Xi + \pi\text{-Mesonenstrom}. \quad (10)$$

Die Erfüllung der γ_5 -Invarianz für Gl. (5) erfordert nun, daß die Koeffizienten für den axialen Strom \vec{j}_μ^A mit denen der Gl. (10) übereinstimmen.

$$\vec{j}_\mu^A = \frac{1}{2} (\bar{\psi} i \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\tau} \psi) + \left[\vec{\Sigma} \times \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\Sigma} \right] + \frac{1}{2} (\vec{\Xi} i \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\tau} \Xi). \quad (11)$$

Damit sind auch die relativen Kopplungskonstanten der Baryonen festgelegt. In diesen Formeln wurden zunächst die K -Mesonen-Wechselwirkungen außer acht gelassen. Ihre Berücksichtigung gibt Zusatzbeiträge zu Gl. (10) und (11). Solange die K -Kopplungen jedoch isospininvariant sind, gilt die Kontinuitätsgleichung (3) und alle Beiträge, die diese Kopplungen liefern, treten in der effektiven Baryonen- π -Mesonen-Wechselwirkung nicht auf.

Der Strom (10) und die zugehörige Wechselwirkung (5) enthalten keine $A\Sigma\pi$ -Kopplung. Eine solche läßt sich nach unserem Schema nur erhalten, wenn man annimmt, daß nicht die gewöhnliche Isospininvarianz die Baryonen- π -Mesonen-Wechselwirkung bestimmt, sondern eine neue Isospininvarianz, bei der die Paare $\Sigma^\pm, \frac{1}{\sqrt{2}}(A - \Sigma^0)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(A + \Sigma^0), \Sigma^-$ als zwei weitere Isospindoublets behandelt werden¹⁰.

Dazu ist erforderlich, die A - Σ -Massendifferenz als von einer anderen Kopplung — vermutlich von der K -Mesonen-Kopplung herrührend — anzusehen. An Stelle des Stromes (10) erhält man nun den Ausdruck:

$$\vec{j}_\mu^0 = \frac{1}{2} \bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi + \frac{1}{2} \left[\vec{\Sigma} \times \gamma_\mu \vec{\Sigma} \right] + \frac{1}{2} \bar{A} i \gamma_\mu \vec{\Sigma} + \frac{1}{2} \vec{\Xi} i \gamma_\mu A + \left\{ \begin{array}{l} + \frac{1}{2} \vec{\Xi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \Xi + \pi\text{-Mesonenstrom}. \end{array} \right. \quad (12)$$

Für die zugehörige Wechselwirkung (5) bzw. (4) ergibt sich dann (nach Erfüllung der γ_5 -Invarianzforderung) die von GELL-MANN¹⁰ postulierte und als „globale Symmetrie“ bezeichnete Kopplung: Alle Baryonenpaare haben die gleiche Parität und alle Kopplungskonstanten sind gleich. Der Erhaltungssatz für den Strom \vec{j}_μ^0 nach Gl. (3) ist nur gültig, solange auch die K -Kopplungen die eben erwähnte neue Isospininvarianz zeigen. Dies ist jedoch nur für eine sehr symmetrisch gewählte K -Kopplung, die von PAIS¹¹ diskutiert wurde und die nicht in Übereinstimmung mit vorliegenden experimentellen Daten steht, der Fall. Unsymmetrische K -Kopplungen, die auch für die A - Σ -Massendifferenz verantwortlich sein könnten, ergeben einen nicht verschwindenden Beitrag zur Divergenz des Vektorstromes. Die Erhaltung der Spiegelinvarianz für die π -Meson-Baryon-Wechselwirkung ist daher in diesem Falle nur näherungsweise erfüllt.

¹⁰ GELL-MANN, M.: Phys. Rev. **106**, 1296 (1957).

¹¹ PAIS, A.: Phys. Rev. **110**, 574 (1958).

Die Konsequenzen der verallgemeinerten γ_5 -Invarianz für die K -Mesonen-Kopplungen sind weniger leicht zu übersehen. Im Gegensatz zur π -Meson-Baryon-Wechselwirkung scheint es hier keinen Strom zu geben, für den ein Erhaltungssatz gilt. Wenn es jedoch keinen Erhaltungssatz (Kontinuitätsgleichung) für diesen Strom gibt, so ist eine Verletzung der Paritätsinvarianz zu erwarten. Bis jetzt liegen noch keine genügend genauen experimentellen Ergebnisse vor, die diesen Punkt bekräftigen könnten. Einige Anzeichen für eine mögliche Nichterhaltung der Parität bei K -Mesonen-Wechselwirkungen sind jedoch bemerkt worden^{12,13}.

Setzen wir nach FEYNMANN und GELL-MANN⁴ voraus, daß in schwachen Wechselwirkungen die Wechselwirkung durch totale Ströme beschrieben wird, so ergibt sich als interessante Konsequenz unserer Annahme, daß in starken und schwachen Wechselwirkungen die gleichen Ströme gekoppelt sind.

Herrn J.H.D. JENSEN danken wir für wertvolle Hinweise und zahlreiche Diskussionen.

Anhang

Es soll gezeigt werden, daß aus den Gln. (2) und (3) bzw. (4) und (3) die Gl. (5) folgt. Aus der Isotopenspinnerhaltung ergibt sich, daß der Isotopenspinvektorstrom aus der Lagrange-Dichte in folgender Weise berechnet werden kann¹⁴:

$$\vec{j}_\mu = - \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} \right)} \frac{i}{2} \vec{\tau} \psi \right) + \left(\bar{\psi} \frac{i}{2} \vec{\tau} \frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_\mu} \right)} \right) + \left[\vec{\Phi} \times \frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \vec{\Phi}}{\partial x_\mu} \right)} \right]. \quad (\text{A.1})$$

Die Divergenz dieses Stromes ist nämlich gleich der Änderung der Lagrange-Dichte L bei einer infinitesimalen Drehung im Isoraum. Aus Gl. (2) und der Lagrange-Funktion für die freien Teilchen folgt daher

$$\vec{j}_\mu = \vec{j}_\mu^0 + \frac{f}{m} \left[\vec{\Phi} \times (\vec{j}_\mu + \vec{j}_\mu^A) \right] \quad (\text{A.2})$$

mit

$$\vec{j}_\mu^0 = \frac{1}{2} (\bar{\psi} i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi) - \left[\vec{\Phi} \times \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \right].$$

Diese Gleichung, aufgelöst nach \vec{j}_μ ergibt nach einigen Umformungen:

$$\vec{j}_\mu + \vec{j}_\mu^A = Q \{ \vec{j}_\mu^0 + \vec{j}_\mu^A \}, \quad (\text{A.3})$$

wobei Q wie in Gl. (5) definiert ist.

Die Gl. (A.3) gilt allgemein, insbesondere darf \vec{j}_μ^0 auch Hyperonenströme enthalten.

¹² Zum Beispiel: BLUMENFELD, H., W. CHINOWSKY u. L.M. LEDERMAN: *Nuovo Cim.* **8**, 296 (1958).

¹³ Private Mitteilungen durch L.M. LEDERMAN.

¹⁴ Vgl. WENTZEL, G.: *Quantum Theory of Fields*. New York; LTD. London: Interscience Publishers; Inc. 1949. Die Ableitung ist ähnlich wie für den Ladungsstrom aus der Forderung der Eichinvarianz.



dpa

W. Pauli

WOLFGANG PAULI

* 25. 4. 1900 † 15. 12. 1958

Zeitschrift für Physik
Bd. 154 (1959)

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Zur quantenmechanischen Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation von Gasen

II. Die Orientierungspolarisation eines aus symmetrischen Kreiselmolekülen bestehenden Dipolgases im elektrischen Wechselfeld *

Von

WILHELM MAIER und HERMANN K. WIMMEL

(Eingegangen am 23. Oktober 1958)

In allen Fällen, in denen die Moleküle eines Dipolgases nichtrotierende, raumfeste Komponenten ihres permanenten Dipolmoments besitzen, enthält die dielektrische Orientierungspolarisation dieses Gases neben der immer vorhandenen Rotationspolarisation (Beeinflussung der Rotationsbewegungen der jeweils rotierenden Dipolkomponenten) eine Umklapp- oder Versationspolarisation, die durch ein relaxierendes Umklappen der jeweils nichtrotierenden Dipolkomponenten in andere Orientierungszustände zustande kommt. Auf der Grundlage der quantenmechanischen Dispersionstheorie von KARPLUS und SCHWINGER wird die Frequenzabhängigkeit dieser beiden Polarisationsanteile diskutiert. Dispersion und Absorption haben im Falle der Versationspolarisation den Charakter von Relaxationskurven, während die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Rotationspolarisation die eines Linienspektrums ist (Rotationsspektrum des Gases). Es zeigt sich, daß bei symmetrischen Kreiseln der prozentuale Anteil der Versationspolarisation an der gesamten Orientierungspolarisation in erster Näherung allein durch das Verhältnis der beiden Hauptträgheitsmomente bestimmt ist. Für die integrale Rotations- und Versationspolarisation dieser Moleküle werden zur Vereinfachung der Auswertung asymptotische Ausdrücke abgeleitet. Ferner wird der Zusammenhang zwischen Versations- und Inversionspolarisation untersucht und gezeigt, daß die Deutung des nichtresonanten Anteils der dielektrischen Orientierungspolarisation eines Gases als Versationseffekt die Verhältnisse im allgemeinen richtiger schildert als die Beschreibung mit Hilfe der Inversion.

A. Einleitung

In einer früheren Veröffentlichung¹ [im folgenden als (I) zitiert] hatten wir uns mit der statischen Orientierungspolarisation eines aus Dipolmolekülen bestehenden Gases beschäftigt und insbesondere diejenigen Fälle betrachtet, bei denen die Moleküle im feldfreien Raum eine raumfeste Dipolkomponente besitzen, d.h. eine Komponente, die sich durch die Rotationsbewegung nicht herausmittelt. Die Orientierungs-

* Im wesentlichen entnommen aus: H. K. WIMMEL, Diss. Freiburg i. Br. 1958.

¹ MAIER, W., u. H. K. WIMMEL: Z. Physik **153**, 297 (1958).

polarisation besteht dann aus zwei ihrer Entstehung nach ganz verschiedenen Anteilen. Den einen Anteil bezeichneten wir als „*Rotationspolarisation*“. Er kommt dadurch zustande, daß das elektrische Feld die Rotationsbewegungen der Moleküle deformiert, wodurch im zeitlichen Mittel ein der Feldstärke in erster Näherung proportionales „induziertes“ Moment entsteht. Den anderen Anteil nannten wir „*Versationspolarisation*“. Er rührt in erster Näherung allein von den nicht-rotierenden Dipolkomponenten her, deren Orientierungen im feldfreien Raum so verteilt sind, daß die Mittelung über alle Moleküle das Moment Null ergibt. Im elektrischen Feld dagegen spielt sich mit Hilfe der molekularen Zusammenstöße eine neue Boltzmann-Verteilung der Besetzungen der verschiedenen Orientierungen ein, die von einem der Feldstärke proportionalen mittleren Moment in E -Richtung begleitet ist. Für beide Polarisationsanteile sind in (I) asymptotische Formeln zu ihrer Berechnung angegeben worden.

In der hier vorliegenden Veröffentlichung soll nun die Frequenzabhängigkeit dieser beiden Polarisationsanteile untersucht werden. Rein qualitativ läßt sich hierüber folgendes sagen: Die zeitliche Ausbildung der Versationspolarisation ist ein relaxierender Vorgang, dessen Relaxationszeit durch die sekundliche Anzahl der effektiven Molekülzusammenstöße bestimmt ist. Dispersion und Absorption des Real- und Imaginärteils dieser Polarisation werden also einen für Relaxationsphänomene charakteristischen Frequenzverlauf haben. Die Frequenzabhängigkeit der Rotationspolarisation dagegen ist in erster Linie durch die Frequenzen der Rotationsübergänge (Mikrowellenspektrum des Gases) bestimmt und wird von der Art einer Resonanzdispersion und -absorption sein. Die Molekülzusammenstöße machen sich hier nur sekundär durch ihre linienverbreitende Wirkung bemerkbar.

Gegenüber der Theorie der statischen Orientierungspolarisation ändern sich die Verhältnisse einmal insofern, als die Störung nun durch ein elektrisches Wechselfeld verursacht wird. Außerdem muß aber auch die Wirkung der molekularen Zusammenstöße jetzt im einzelnen berücksichtigt werden; denn die Stöße bestimmen nicht nur als summarisch-statistischer Effekt die Relaxationszeit, mit der sich die Versationspolarisation einstellt, sondern sie haben auch einen direkten Einfluß auf die zeitlich variierenden Rotationswellenfunktionen, d.h., klassisch ausgedrückt, auf die Rotationsbewegung: Ohne Stoßeinwirkung hätten die Moleküle ihre dem zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes in bestimmter Weise angepaßten Rotationswellenfunktionen und die damit verbundenen induzierten Dipolmomente der Dipolrotation. Durch die Stöße werden neue Anfangswerte der Wellenfunktion und des induzierten Moments für die Zeit bis zum jeweils nächsten Stoß festgelegt. Da eine exakte Berechnung dieser abgeänderten Anfangswerte und ihrer

statistischen Verteilung — etwa mittels der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung und geeigneter statistischer Mittelung — verhältnismäßig kompliziert ist, verfährt man in den Theorien der Stoßverbreiterung spektraler Übergänge vielfach in der Weise, daß man eine plausible Annahme über den mittleren Effekt der molekularen Zusammenstöße macht und deren Brauchbarkeit durch die experimentelle Prüfung der Theorie kontrolliert. In der bekannten von VAN VLECK und WEISSKOPF² gegebenen Stoßverbreiterungstheorie wird z. B. angenommen, daß die nach dem Stoß vorliegenden neuen Anfangswerte einer Boltzmann-Verteilung genügen, die der gerade wirksamen Feldstärke entspricht.

Die van Vleck-Weisskopfsche Theorie beschreibt die Dispersion und Absorption von Gasen in einem ausgedehnten Druckbereich (10^{-3} bis 10^2 Torr) und bei hinreichend niedrigen Frequenzen (experimentell gut bestätigt im Mikrowellengebiet). Die Moleküle werden in ihr zunächst als klassische harmonische Oszillatoren behandelt. Die Ergebnisse der klassischen Theorie werden dann mittels einer aus dem Korrespondenzprinzip folgenden formalen Vorschrift in die Quantenmechanik übersetzt. Dabei läßt sich aber nicht mehr erkennen, was die van Vleck-Weisskopfsche Annahme über den mittleren Stoßeffect im Falle unserer quantenmechanisch beschriebenen rotierenden Dipolmoleküle bedeutet, weil das benutzte Oszillatormodell kein permanentes Dipolmoment und keine Rotationsbewegung besitzt. KARPLUS und SCHWINGER³ ist es gelungen, diesen Mangel zu beheben und eine Ableitung der van Vleck-Weisskopfschen Dispersionsformel zu geben, in welcher die Moleküle als beliebige quantenmechanische Systeme behandelt werden und die gesamte Theorie mit Hilfe der von NEUMANN⁴ und DIRAC⁵ eingeführten Dichtematrix konsequent quantenmechanisch durchgeführt wird. Die für den mittleren Stoßeffect gemachte „plausible Annahme“ lautet in der quantenmechanischen Fassung folgendermaßen: Die Dichtematrix ϱ_s derjenigen Moleküle, die zur Zeit t_s einen Zusammenstoß erleiden, soll unmittelbar nach dem Stoß die Boltzmann-Matrix sein, die der zur Zeit t_s gerade wirksamen Feldstärke entspricht. Mit anderen Worten: Der Erwartungswert des Dipolmoments soll unmittelbar nach dem Stoß im Mittel gerade gleich demjenigen Mittelwert sein, der sich ergäbe, wenn die zur Zeit t_s momentan vorhandene Feldstärke als statisches Feld wirksam wäre. Diese Annahme erscheint plausibel, sofern man voraussetzen kann, daß die Stoßdauer und das mittlere Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen klein sind gegenüber der Periode des elektrischen Wechselfeldes.

² VLECK, J. H. VAN, u. V. F. WEISSKOPF: Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945).

³ KARPLUS, R., u. J. SCHWINGER: Phys. Rev. **73**, 1020 (1948).

⁴ NEUMANN, J. V.: Göttinger Nachr. **1927**, 245, 273.

⁵ DIRAC, P. A. M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 62 (1929); **26**, 361 (1930); **27**, 240 (1931).

Wir wenden im folgenden die Karplus-Schwingersche Dispersions-theorie speziell auf die Versations- und Rotationspolarisation eines aus starren Kreiseln bestehenden Dipolgases an und erhalten so die Frequenzabhängigkeit dieser beiden Polarisationsanteile. Wir beschränken uns dabei wie in (I) auf die lineare Näherung der quantenmechanischen Störungsrechnung, in der die Amplitude der dielektrischen Polarisation proportional der Feldamplitude E_0 ist. Im Anschluß daran betrachten wir die Modifikationen, die durch die bei einem nichtlinearen und nicht-ebenen Molekül im Prinzip immer vorhandene Inversionsaufspaltung der Rotationsniveaus entstehen. Es wird sich dabei zeigen, daß bei den für experimentelle Messungen notwendigen elektrischen Feldstärken und Gasdrücken angesichts der im allgemeinen extrem geringen Inversionsaufspaltungen (Ausnahmen: Moleküle wie NH_3 u. ä.) die Erklärung des nichtresonanten Anteils der Orientierungspolarisation durch ein relaxierendes Umlappen der nichtrotierenden Komponente des permanenten Dipolmoments (Versationseffekt) den wirklichen Verhältnissen besser entspricht als die Deutung durch einen Inversionseffekt.

Auf die Unterscheidung zweier verschiedener Anteile der Orientierungspolarisation haben für den Fall der Absorption als erste wohl WALTER und HERSHBERGER⁶ aufmerksam gemacht. Die mit der Versationspolarisation verbundene Absorption ist dann in der Folgezeit mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen⁷⁻¹⁰. In neuester Zeit ist auch die ihr entsprechende Dispersion nachgewiesen worden^{11,12}. Die betreffenden Autoren bezeichnen diesen Absorptionsanteil teils als Debyesche Absorption, Relaxationsabsorption oder nicht-resonante Absorption, teils als Inversionsabsorption. STRANDBERG¹³ nennt die beiden Absorptionsanteile einfach „resonant“ und „nonresonant absorption“, eine Bezeichnungsweise, die keinen Bezug auf einen bestimmten molekularen Absorptionsmechanismus hat. Bei der Diskussion molekülphysikalischer Probleme ist es aber gelegentlich wünschenswert, sich den Einzelvorgang möglichst konkret vor Augen zu halten, und in solchen Fällen haben wir es für zweckmäßig gefunden, den hier mit Versation bezeichneten Vorgang zu unterscheiden von dem der eigentlichen Debyeschen Dipolpolarisation, die durch das Umspringen der Moleküle zwischen verschiedenen Lagen minimaler potentieller

⁶ WALTER, J. E., and W. D. HERSHBERGER: J. Appl. Phys. **17**, 814 (1946).

⁷ BLEANEY, B., and J. H. N. LOUBSER: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 483 (1950).

⁸ SWARUP, P.: Z. Physik **144**, 632 (1956).

⁹ MARYOTT, A. S., and G. BIRNBAUM: J. Chem. Phys. **24**, 1022 (1956).

¹⁰ BIRNBAUM, G.: J. Chem. Phys. **27**, 360 (1957).

¹¹ BOGGS, J. E., C. M. CRAIN and J. E. WHITEFORD: J. Phys. Chem. **61**, 482 (1957).

¹² BOGGS, J. E., C. M. THOMPSON and C. M. CRAIN: J. Phys. Chem. **61**, 1625 (1957).

¹³ STRANDBERG, M. W. P.: Microwave Spectroscopy, S. 74. London: Methuen & Co. Ltd. 1954.

Energie (wie in Flüssigkeiten und Festkörpern) verursacht ist, und die Versationspolarisation auch abzugrenzen gegenüber der mit den Inversionsübergängen verknüpften Polarisation, die nur bei genügend kleinen Stoßzahlen vorliegt und ein Resonanzphänomen ist.

B. Die Orientierungspolarisation eines Gases im elektrischen Wechselfeld nach der quantenmechanischen Störungsrechnung

Wir gehen von dem von KARPLUS und SCHWINGER³ abgeleiteten allgemeinen Ausdruck für die dielektrische Suszeptibilität aus und spezialisieren ihn auf den Orientierungsanteil $\Delta \epsilon_{Or}^*$ der komplexen DK ϵ^* , wobei wir noch das innere Feld E_i und die aus den Kernspins resultierenden statistischen Gewichte der einzelnen Rotationszustände einführen und eine Abhängigkeit der Linienbreitenparameter vom Rotationszustand zulassen. Für das innere Feld darf man als gute Näherung das Lorentz-Feld

$$E_i = \frac{\epsilon^* + 2}{3} \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (1)$$

setzen ($E_0 \cdot e^{i\omega t}$ = äußeres Wechselfeld), solange die Wellenlänge groß gegen die Moleküldimensionen ist, wie dies im Mikrowellenbereich ja immer zutrifft. Mit

$$\Delta \epsilon_{Or}^* = 4\pi N \cdot \frac{(\bar{\mu}_E)_0}{E_0} \quad (2)$$

(N = Molekülnzahl pro cm^3 , $(\bar{\mu}_E)_0$ = komplexe Amplitude der in Feldrichtung gelegenen mittleren Komponente des permanenten Dipolmoments, gemittelt über alle Moleküle) erhält man dann folgenden Ausdruck für die gesamte Orientierungspolarisation, in welchem die Aufgliederung in die beiden uns interessierenden Anteile schon vorgenommen ist:

$$\frac{\Delta \epsilon_{Or}^*}{\epsilon^* + 2} = \frac{8\pi N}{3} \cdot \frac{1}{Z} \sum_n e^{-W_n^0/kT} \sum_m' \frac{f_{nm} \cdot |(\mu_E^0)_{nm}|^2 \cdot (p_{nm} - iq_{nm})}{W_m^0 - W_n^0} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{4\pi N}{3kT} \cdot \frac{1}{Z} \sum_n g_n \cdot e^{-W_n^0/kT} \cdot |(\mu_E^0)_{nn}|^2 \cdot (p_{nn} - iq_{nn}), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit der Zustandssumme $Z = \sum_n g_n \cdot e^{-W_n^0/kT}$ und den (auch für $n = m$ gültigen) frequenzabhängigen Gliedern

$$p_{nm} = p_{mn} = 1 - \frac{\frac{\omega}{2}(\omega + \omega_{nm})}{(\omega + \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega)_{nm}^2} - \frac{\frac{\omega}{2}(\omega - \omega_{nm})}{(\omega - \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega)_{nm}^2}, \quad (4)$$

$$q_{nm} = q_{mn} = \frac{\frac{\omega}{2}(\Delta\omega)_{nm}}{(\omega + \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega)_{nm}^2} + \frac{\frac{\omega}{2}(\Delta\omega)_{nm}}{(\omega - \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega)_{nm}^2}. \quad (5)$$

n bzw. m ist eine Laufzahl zur durchlaufenden Numerierung der Rotationszustände an Stelle des Quantenzahlentripels J, K, M ; der Apostroph an der Summe über m bedeutet wie in (I), daß diese Summation unter Weglassung des Gliedes $m = n$

durchzuführen ist. W_n^0 sind die Energien der Rotationszustände, $(\mu_E^0)_{nm}$ die Matrixelemente der in Feldrichtung gelegenen Komponente des permanenten Dipolmoments. Die Hochzahl 0 kennzeichnet die für den ungestörten Fall ($E=0$) geltenden Größen. Mit g_n sind die durch den Kernspin bedingten statistischen Gewichte der Rotationszustände bezeichnet. Die $f_{nm}=f_{mn}$ sind sozusagen die statistischen Gewichte der Übergänge; ihre Werte ergeben sich aus dem Entartungsgrad der an dem betreffenden Übergang beteiligten Niveaus. ω_{nm} , bzw. $(\Delta\omega)_{nm}$ sind die Frequenzen, bzw. Linienbreiten der Rotationsübergänge.

Genau so wie im statischen Fall [vgl. (I)] ist auch hier in Gl. (3) die gesamte Orientierungspolarisation in zwei wesentlich verschiedene Teile aufgeteilt:

$$\Delta\epsilon_{or}^*/(\epsilon^*+2) = \Delta\epsilon_R^*/(\epsilon^*+2) + \Delta\epsilon_V^*/(\epsilon^*+2). \quad (6)$$

Der erste Term ist die durch die Übergangsmomente $(\mu_E^0)_{nm}$ bestimmte *Rotationspolarisation*, der zweite die nur von den diagonalen Matrixelementen $(\mu_E^0)_{nn}$ abhängige *Versionspolarisation*. Die Rotationspolarisation rührt von einer Deformation der Rotationsbewegung her [vgl. die ausführliche Diskussion in (I)] und ist, wie (3) zeigt, mit Resonanzdispersion und -absorption behaftet, wobei die Linienbreite der Rotationsübergänge als Folge reiner Stoßverbreiterung angesehen wird. Die verbreiternde Wirkung der molekularen Stöße wird im allgemeinen für die verschiedenen Rotationsübergänge verschieden sein. Für die Versionspolarisation sind die Frequenzen ω_{nn} gleich Null. Dispersion und Absorption dieses Anteils haben, wie aus (3) abzulesen ist, die für ein Relaxationsphänomen charakteristische Frequenzabhängigkeit, wobei die Relaxationszeiten $\tau_n = 1/(\Delta\omega)_{nn}$ für die verschiedenen Rotationszustände im allgemeinen verschieden sein werden.

Anschaulich interpretiert, entsteht dieser Polarisationsanteil durch die molekularen Zusammenstöße infolge des Umlappendes der nichtrotierenden Komponente des permanenten Dipolmoments aus einer erlaubten Orientierung in eine solche mit anderer Quantenzahl M , wobei sich die der Dipolenergie im E -Feld entsprechende Boltzmann-Verteilung einzustellen sucht. Daß die Relaxationszeiten $\tau_n = 1/(\Delta\omega)_{nn}$ nicht nur von der Stoßzahl, sondern auch vom Rotationszustand abhängen, ist eine durch die Messungen von BIRNBAUM¹⁰ auch experimentell begründete Annahme.

Hinsichtlich der $(\Delta\omega)_{nm}$ ist ganz allgemein zu sagen, daß sie in der Karplus-Schwingerschen Theorie frei verfügbare Parameter sind, deren Berechnung nur im Rahmen einer exakten Theorie der Stoßprozesse möglich wäre und die in Ermangelung einer solchen vorläufig empirisch angepaßt werden. Man darf wohl erwarten, daß die $(\Delta\omega)_{nm}$ in der Größenordnung der mittleren sekundlichen Stoßzahl liegen und bei kleinem Gasdruck diesem proportional sind.

Aus der Tatsache, daß (3) die Frequenzabhängigkeit des Orientierungsanteils $\Delta\epsilon_{or}^*/(\epsilon^*+2)$ der komplexen Polarisation $(\epsilon^*-1)/(\epsilon^*+2)$ beschreibt, folgt, daß die Relaxationszeiten $\tau_n = 1/(\Delta\omega)_{nn}$ die sog. mikroskopischen oder molekularen Relaxationszeiten sind, deren Unterscheidung von der phänomenologischen Relaxationszeit der komplexen DK ϵ^* hier allerdings praktisch bedeutungslos ist.

Aus den Gln. (3), (4) und (5) ergeben sich durch einfache Integration über die Frequenz folgende Zusammenhänge zwischen der integralen Absorption und den statischen Polarisationsanteilen $\Delta\epsilon_R/(\epsilon_0+2)$, $\Delta\epsilon_V/(\epsilon_0+2)$ und $\Delta\epsilon_{Or}/(\epsilon_0+2) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0+2)$:

$$\int_0^\infty \left| \operatorname{Im} \left(\frac{\Delta\epsilon_R}{\epsilon^*+2} \right) \right| \frac{d\omega}{\omega} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta\epsilon_R}{\epsilon_0+2}, \quad (7)$$

$$\int_0^\infty \left| \operatorname{Im} \left(\frac{\Delta\epsilon_V^*}{\epsilon^*+2} \right) \right| \frac{d\omega}{\omega} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta\epsilon_V}{\epsilon_0+2}, \quad (8)$$

$$\int_0^\infty \left| \operatorname{Im} \left(\frac{\Delta\epsilon_{Or}^*}{\epsilon^*+2} \right) \right| \frac{d\omega}{\omega} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0+2}. \quad (9)$$

Da in Gasen nicht zu hoher Dichte $\epsilon^* \approx 1$ ist, vereinfachen sich diese Gleichungen mit $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ zu:

$$\int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon_R''}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta\epsilon_R, \quad (7a)$$

$$\int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon_V''}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta\epsilon_V, \quad (8a)$$

$$\int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon_{Or}''}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty). \quad (9a)$$

Die Beiträge der Rotation und Vibration zur integralen dielektrischen Absorption des Gases sind also jeweils das $\pi/2$ -fache der entsprechenden statischen Polarisationsanteile. Auf die gesamte Orientierungspolarisation angewandt [Gl. (9a)] ist dies der bekannte Zusammenhang, den man durch Spezialisierung auf die Orientierungspolarisation aus der einen der Kramers-Kronigschen Integralbeziehungen^{14,15} erhält:

$$\int_0^\infty \frac{x \cdot \epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx = \frac{\pi}{2} \cdot [\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\infty)]$$

ergibt für $\omega=0$:

$$\int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon_{Or}''(x)}{x} dx = \frac{\pi}{2} \cdot [\epsilon_0 - \epsilon_\infty].$$

Die praktische Bedeutung der Beziehungen (7a) und (8a) besteht darin, daß sie die Möglichkeit bieten, die statischen Versations- und Rotationsbeiträge durch Absorptionsmessungen zu bestimmen.

¹⁴ KRAMERS, H. A.: Atti del congr. intern. dei fisici, Como **2**, 545 (1927).

¹⁵ KRONIG, R. DE L.: J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).

Es sei im übrigen noch einmal daran erinnert [vgl. (I)], daß die Versationspolarisation bei linearen Molekülen Null ist und auch bei asymmetrischen Kreisel nur in Sonderfällen auftritt. Wir beschränken die nun folgenden Berechnungen der in (3) auftretenden Summenausdrücke aus diesem Grunde auf den Fall des symmetrischen Kreisels.

C. Die Rotations- und Versationspolarisation des starren symmetrischen Kreisels

Die Gln. (3), (4) und (5) sollen nun für Moleküle spezialisiert werden, die als starre symmetrische Kreisel angesehen werden können und einer der Punktsymmetriegruppen C_p oder C_{pv} ($p=3, 4$, usw.) angehören. Moleküle anderer Symmetriegruppen interessieren hier nicht, weil sie entweder asymmetrische Kreisel sind oder infolge höherer Symmetrie bzw. Vorhandenseins eines Symmetriezentrums kein permanentes Dipolmoment besitzen.

n bzw. m sind jetzt durch die Tripel der Rotationsquantenzahlen J, K, M zu ersetzen, W_n^0 und $(\mu_E^0)_{nm}$ sind die bekannten Rotationsenergien und Matricelemente des symmetrischen Kreisels (vgl. ¹⁶⁻¹⁸). In einer späteren Veröffentlichung¹⁹ wird gezeigt, daß die g_n im Falle der Punktgruppen C_p und C_{pv} nur von der Rotationsquantenzahl K abhängen: g_K . Da außerdem für (μ_E^0) die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0$; $\Delta M = 0$ gelten, ergibt sich für die symmetrischen Kreisel folgende Vereinfachung:

$$f_{J,K,M;J\pm 1,K,M} = g_K.$$

Berücksichtigt man dies und summiert man noch über M , so erhält man für die Rotations- und Versationspolarisation die nachstehenden Ausdrücke:

$$\frac{\Delta \epsilon_R^*}{\epsilon^* + 2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9 B Z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} g_K \cdot e^{-bJ(J+1) - cK^2} \times \left. \begin{aligned} & \times \left\{ \left(1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right) \cdot (p - iq)_{J,K;J+1,K} - \left(1 - \frac{K^2}{J^2} \right) \cdot (p - iq)_{J,K;J-1,K} \right\}^* \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta \epsilon_V^*}{\epsilon^* + 2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9 k T Z} \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} g_K \cdot e^{-bJ(J+1) - cK^2} \cdot \frac{(2J+1) K^2}{J(J+1)} \cdot (p - iq)_{J,K;J,K} \quad (11)$$

mit der Zustandssumme:

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} (2J+1) \cdot g_K \cdot e^{-bJ(J+1) - cK^2}. \quad (12)$$

Wie bei den entsprechenden Beziehungen für die statischen Polarisationsanteile [vgl. (I)] bedeutet μ hier den Betrag des permanenten Dipolmoments, und es ist:

$$b = \frac{B}{kT} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 kT} \cdot \frac{1}{I_b}; \quad c = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 kT} \cdot \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right)$$

mit I_a = Hauptträgheitsmoment bezüglich der Figurenachs, I_b = Hauptträgheitsmoment bezüglich einer Achse senkrecht zur Figurenachs. Der Stern * auf

¹⁶ REICHE, F., u. RADEMACHER: Z. Physik **39**, 444 (1926).

¹⁷ MANNEBACK, C.: Phys. Z. **28**, 72 (1927).

¹⁸ KRONIG, R. DE L., u. I. RAB: Phys. Rev. **29**, 262 (1927).

¹⁹ WIMMEL, H. K.: Z. Naturforsch. (in Vorbereitung).

der rechten Seite von Gl. (10) bedeutet, daß für $J = 0$ der zweite Summand in der geschweiften Klammer wegzulassen ist.

Da die Linienbreitenparameter $(\Delta\omega)_{J,K;J\pm 1,K}$ und die Versationsparameter $(\Delta\omega)_{J,K;J,K}$ nur durch Anpassung an die experimentellen Daten festgelegt werden können, ist es wünschenswert, experimentell prüfbare Beziehungen zu haben, die von diesen Parametern unabhängig sind. Man erhält solche durch Spezialisierung der für die integralen Absorptionsanteile geltenden Gln. (7) und (8) auf den Fall des symmetrischen Kreissels. Es handelt sich dabei immer um die effektive integrale Absorption, die sich aus dem Zusammenwirken von erzwungener Absorption und Emission ergibt.

Für jede einzelne Rotationslinie $(J, K) \rightarrow (J+1, K)$ folgt so:

$$\left. \int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon''_{J,K;J+1,K}}{\omega} d\omega = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 B Z} \cdot g_K \cdot e^{-bJ(J+1) - cK^2} \times \right\} \quad (13)$$

$$\times [1 - e^{-2b(J+1)}] \cdot \left[1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right].$$

Für das gesamte Rotationsspektrum ergibt sich:

$$\int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon''_R}{\omega} d\omega = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 B Z} \cdot R. \quad (14)$$

Dabei ist R die in (I), Gl. (10), angegebene Rotationssumme. Für das Versationsspektrum erhält man:

$$\int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon''_V}{\omega} d\omega = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 k T Z} \cdot V. \quad (15)$$

Hier ist V die in (I), Gl. (11), eingeführte Versationssumme.

D. Asymptotische Näherung zur Berechnung der Rotations- und Versationspolarisation

Wir führen nun die in (I) angegebenen und an anderem Orte^{19,20} abgeleiteten asymptotischen Entwicklungen für Z , R und V in die Gln. (13), (14) und (15) ein und erhalten so — nach entsprechendem Kürzen — für die integralen Absorptionen und damit auch für die Beiträge zur statischen DK die folgenden leicht auswertbaren Ausdrücke:

$$\int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon''_R}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta \varepsilon_R = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 k T} \cdot \frac{R'}{S}, \quad (14a)$$

$$\int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon''_V}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta \varepsilon_V = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 k T} \cdot \frac{V'}{S}. \quad (15a)$$

²⁰ WIMMEL, H. K.: Z. Physik (in Vorbereitung).

R' , V' und S berechnen sich nach:

$$\left. \begin{aligned} R' &= \left(\frac{1}{\bar{g} \sqrt{\pi}} \right) \cdot R \cdot [a - (1-x) \cdot v(x)] + \frac{1}{6} (-1+x) a + \\ &+ \frac{1}{720} (-5 + 21x + 33x^2 - 7x^3) a^2 + \\ &+ \frac{1}{60480} (-21 - 63x - 738x^2 + 1202x^3 - 473x^4 + 93x^5) a^3 + \\ &+ \sqrt{\frac{a}{\pi}} \{C_0 + (C_1 + C_3x) a + (C_2x + C_4x^2) a^2\} + O(a^{\frac{5}{2}}), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\left. \begin{aligned} V' &= \left(\frac{1}{\bar{g} \sqrt{\pi}} \right) \cdot V \cdot (1-x) \cdot a^{\frac{3}{2}} = (1-x) \cdot v(x) + \frac{1}{12} (1-x^2) a + \\ &+ \frac{1}{480} (5 + 2x + 4x^2 - 18x^3 + 7x^4) a^2 + \frac{1}{120960} \times \\ &\times (105 + 84x + 549x^2 + 464x^3 - 2621x^4 + 1884x^5 - 465x^6) a^3 - \\ &- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot (1-x) \cdot (C_1 + C_2xa) \cdot a^{\frac{3}{2}} + O(a^{\frac{5}{2}}). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

[Bezüglich der Konstanten C_i vgl. (I). Speziell für $g_K \equiv \bar{g}$ haben sie folgende Werte: $C_0 = 0$, $C_1 = -C_3 = \frac{1}{8}$, $C_2 = -C_4 = \frac{1}{15}$.]

$$\left. \begin{aligned} S &= e^{(1-x)a/4} \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{12} x(1-x) a + \frac{7}{480} [x(1-x) a]^2 + \right. \\ &+ \left. \frac{31}{8064} [x(1-x) a]^3 \right\} + O(a^{\frac{5}{2}}). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Hierin bedeuten:

$$\begin{aligned} a &= \hbar^2/8\pi^2 k T I_a \\ x &= c/a = 1 - (I_a/I_b) \end{aligned}$$

$$v(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{2n+3} = \begin{cases} \frac{1}{2} \cdot x^{-\frac{3}{2}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{x}}{1 - \sqrt{x}} \right) - \frac{1}{x} & \text{für } x \geq 0 \\ \frac{1}{|x|} - |x|^{-\frac{3}{2}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{|x|} & \text{für } x \leq 0 \end{cases}$$

\bar{g} = arithmetisches Mittel der statistischen Gewichte g_K .

Indem man jeweils nur die ersten Glieder der asymptotischen Entwicklungen berücksichtigt, erhält man als nullte Näherung für die Beiträge der Rotation und Versation zur integralen Absorption bzw. zur statischen Orientierungspolarisation:

$$\int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon_R''}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta \varepsilon_R = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 k T} \cdot [1 - (1-x) \cdot v(x)], \quad (14b)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon_V''}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta \varepsilon_V = \frac{2\pi^2 N \mu^2}{3 k T} \cdot (1-x) \cdot v(x). \quad (15b)$$

Der relative Beitrag der Versation zur integralen Orientierungsabsorption hängt also vom Verhältnis der Hauptträgheitsmomente des symmetrischen Kreisel ab und nimmt wie der entsprechende relative Beitrag zur statischen Orientierungspolarisation [vgl. Fig. 2 in (I)] monoton mit der Abplattung der Moleküle zu. Umgekehrt ist das Verhalten des Rotationsbeitrages. Eine Abhängigkeit der relativen

Beiträge von der Temperatur und den Absolutwerten der Hauptträgheitsmomente macht sich erst in höherer Näherung bemerkbar.

Die absoluten Beiträge der Rotation und der Versation zur integralen Absorption sind wie die integralen Orientierungsabsorptionen und die statische Orientierungspolarisation in nullter Näherung proportional zu $1/T$, falls die Gasdichte konstant gehalten wird; falls der Gasdruck konstant ist, sind sie annähernd proportional zu $1/T^2$. Die integrale Intensität einer niederfrequenten Rotationslinie ist dagegen proportional zu $T^{-\frac{5}{2}}$ bzw. $T^{-\frac{7}{2}}$. Im übrigen sind die integralen Absorptionen wie die Beiträge zur statischen DK der Dichte proportional, bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes also auch dem Gasdruck. Diese einfachen Verhältnisse gelten nicht für die Beiträge zur differentiellen Absorption und zur Orientierungspolarisation im Wechselfeld, weil hierbei die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Linienbreiten- und Versationsparameter eine Rolle spielen, auf welche im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll.

E. Anwendungsmöglichkeiten

Bevor wir die Anwendungsmöglichkeiten der oben abgeleiteten Beziehungen allgemein diskutieren, soll an einem konkreten Beispiel die Leistungsfähigkeit der asymptotischen Entwicklungen gezeigt werden. Wir berechnen zu diesem Zweck die Zustandssumme Z , die Versationssumme V und das Versationsverhältnis V/Z , das den relativen Anteil der Versation an der statischen Orientierungspolarisation und an der integralen Orientierungsabsorption angibt, nach den in (I) mitgeteilten asymptotischen Formeln (23) und (24) für die Moleküle NH_3 und CH_3Cl ²⁵ bei 16 und 25° C. Gleichzeitig sollen auch die durch die Restglieder verursachten Fehler bestimmt werden. Mit NH_3 und CH_3Cl sind zwei Moleküle mit kleinstmöglichem Hauptträgheitsmoment I_a ausgewählt worden, also zwei besonders ungünstige Fälle, da hier die größtmöglichen Beträge der Restglieder der asymptotischen Entwicklungen auftreten. Sie repräsentieren außerdem die beiden Grenzfälle des stark abgeplatteten und des stark verlängerten symmetrischen Kreisel. I_a und I_b wurden nach den von TOWNES und SCHAWLOW²¹ angegebenen Strukturdaten auf etwa vier Dezimalen berechnet. Z , V und V/Z wurden sechstellig berechnet, so daß Rundungsfehler nicht merkbar werden. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

In den Spalten 5, 7 und 9 sind die aus unseren asymptotischen Entwicklungen erhaltenen Werte für Z und V , dividiert durch den ihnen gemeinsamen mittleren Kernspingewichtsfaktor \bar{g} , sowie das Verhältnis V/Z mit den aus der Vernachlässigung der Restglieder entspringenden Fehlern (obere Grenzen) angegeben. Die Genauigkeit ist groß genug, um den Temperatureinfluß bei Z und V trotz des geringen Temperaturunterschiedes erkennen zu lassen. Der relative Anteil der Versation V/Z zeigt dagegen noch keinen Unterschied zwischen 16 und 26° C. Die Spalten 6,

²¹ TOWNES, C. H., u. A. L. SCHAWLOW: *Microwave Spectroscopy* New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1955.

8 und 10 geben die oberen Grenzen der durch die Vernachlässigung verursachten relativen Fehler an. Um die Genauigkeit der Ausgangswerte I_a und I_b (s. oben) voll auszunutzen, genügt es, bei der Berechnung von Z die Glieder nullter und erster Ordnung zu verwenden, während bei V auch noch das Glied zweiter Ordnung mitgenommen werden muß. Die in anderen Fällen (vgl. z.B. ^{6,10}) vielfach benutzte Integralapproximation der Zustandssumme (nullte Näherung) reicht hier nicht aus.

In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die von anderen Autoren berechneten Werte für V/Z angegeben, bei denen V durch direkte Summation unbekannter Genauigkeit, Z durch Integralapproximation bestimmt wurden.

Tabelle 1 demonstriert übrigens sehr eindrucksvoll den entscheidenden Einfluß der Form des molekularen Trägheitsellipsoids auf den Versationsanteil, der bei dem stark abgeplatteten Kreisel NH_3 39%, bei dem stark verlängerten Kreisel CH_3Cl dagegen nur 9,5% der gesamten Orientierungspolarisation bzw. -absorption ausmacht.

Tabelle 1. Numerische Werte von Z , V und V/Z für NH_3 und $\text{CH}_3\text{Cl}^{25}$ bei 16°C und 26°C (aus asymptotischen Entwicklungen berechnet)

Molekül	I_a (10^{-40} gcm^2)	I_b	t ($^\circ\text{C}$)	Z/\bar{g}	$\Delta Z/Z$	V/\bar{g}	$\Delta V/V$	V/Z	$\Delta(V/Z)/V/Z$	$V_{\text{summe}}/Z_{\text{Integral}}$
NH_3	4,435	2,815	16	$204,4 \pm 0,0090$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$80,07 \pm 0,029$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$0,3918 \pm 0,00016$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,39
			26	$215,0 \pm 0,0090$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$84,27 \pm 0,029$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$0,3920 \pm 0,00015$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	
			16	$5098 \pm 0,052$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$483,1 \pm 0,029$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$0,09476 \pm 0,0000068$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	
			26	$5365 \pm 0,052$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$508,4 \pm 0,029$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$0,09476 \pm 0,0000064$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	
$\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$	5,599	63,100								

* Nach WALTER und HERSHBERGER⁶. — ** Nach BIRNBAUM¹⁰.

Wir beschäftigen uns nun noch kurz mit der Frage, welche molekülphysikalischen Daten aus Messungen der Rotations- und Versationsanteile gewonnen werden können. Wir setzen zunächst voraus, daß — wie dies durch geeignete Wahl des Gasdrucks in vielen Fällen erreicht werden kann — die Frequenzbereiche, in denen die Versonen bzw. Rotation wesentliche Absorption verursachen, entweder praktisch völlig voneinander getrennt sind oder sich doch nur soweit überdecken, daß man die entsprechenden Absorptionsanteile ohne Schwierigkeit getrennt ermitteln kann. Die Linienbreitenparameter $(\Delta\omega)_{nm}$ bestimmt man nach Gl. (10) einzeln für sich durch Absorptionsmessungen an den betreffenden Rotationslinien des Rotationspektrums, wobei der Gasdruck so zu wählen ist, daß auch hier keine störenden Überlappungen eintreten. Die Versationsparameter $(\Delta\omega)_{nn}$ lassen sich dagegen einzeln nicht bestimmen. Man kann nur so verfahren, daß man plausible Hypothesen über ihre Abhängigkeit vom Rotationszustand aufstellt und deren

Brauchbarkeit durch Vergleich mit dem experimentell gemessenen Versationspektrum nach Gl. (11) mit (4) und (5) prüft. Zweifellos ist dies ein sehr ungenaues Verfahren. Es ist ja bekannt, daß Relaxationsbanden gegenüber Variationen in den Verteilungen von Relaxationszeiten ziemlich unempfindlich sind. Da dieses Verfahren aber vorläufig den einzigen Weg darstellt, um die $(\Delta\omega)_{nn}$ experimentell zu erfassen, mag es gelegentlich doch von einer gewissen Bedeutung sein. Tatsächlich ist BIRNBAUM¹⁰ so der Nachweis gelungen, daß die $(\Delta\omega)_{nn}$ auf keinen Fall als unabhängig vom Rotationszustand angesehen werden können. Im übrigen sei noch darauf hingewiesen, daß die experimentelle Bestimmung der $(\Delta\omega)_{nm}$ und der $(\Delta\omega)_{nn}$ natürlich für jede Theorie der Stoßvorgänge von großer Bedeutung ist.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit mag in Sonderfällen von Nutzen sein: Das Hauptträgheitsmoment I_a , das (im Gegensatz zu I_b) aus den Frequenzen des Rotationsspektrums nicht zu ermitteln ist, kann nach Gl. (13) aus der integralen Intensität einer Rotationslinie oder nach (15a) aus der Gesamtintensität der Versationsbande bestimmt werden, falls μ und I_b bekannt sind. Bei der Bestimmung nach (13) muß das statistische Gewicht der betreffenden Niveaus bekannt sein, was bei der Auswertung nach (15a) wegfällt.

Bei derartigen Auswertungen ist — streng genommen — nicht über $\Delta\epsilon''/\omega$, sondern über $1/\omega |\text{Im}[3\Delta\epsilon^*/(\epsilon^* + 2)]|$ zu integrieren, doch spielt dieser Unterschied bei nicht allzu hohen Gasdrucken keine Rolle, da dann $(\epsilon^* + 2)/3 \approx 1$ zu setzen ist.

Auf die Möglichkeit, das Dipolmoment μ aus der integralen Versationsabsorption nach (15) oder aus den Intensitäten des Rotationsspektrums nach (13) oder (14) zu bestimmen (bei Kenntnis von I_a und I_b), sei nur der Vollständigkeit halber hingewiesen. Praktische Bedeutung dürfte diese Methode sowohl ihrer Umständlichkeit, wie auch ihrer Ungenauigkeit wegen nie gewinnen.

Dagegen ist es von einem gewissen Interesse, die hier zugrunde gelegte Stoßverbreitungstheorie durch Vergleich der berechneten integralen Absorptionswerte (Kenntnis von I_a und I_b vorausgesetzt) mit den gemessenen prüfen zu können. Dabei ist es entscheidend, daß die Linienbreitenparameter bei der Berechnung der Integralabsorptionen keine Rolle spielen.

Übrigens ist bei allen Anwendungen zu beachten, daß das hier benutzte Molekülmodell die Schwingungsfreiheitsgrade sowie eventuell vorhandene innere Drehbarkeiten unberücksichtigt läßt.

F. Berücksichtigung der Inversion

Bei allen bisherigen Betrachtungen ist die mit der Inversion verbundene Aufspaltung der Rotationsniveaus und die Möglichkeit von Inversionsübergängen, wie sie z. B. beim NH_3 vorliegen, unberücksichtigt geblieben. Da alle nichtebenen und nichtlinearen Moleküle im Prinzip das Phänomen der Inversion aufweisen, muß nun noch nachträglich geprüft werden, welchen Einfluß dasselbe auf die oben abgeleiteten Ergebnisse hat.

Sind die Störungen durch die molekularen Stöße und durch das elektrische Feld genügend klein gegenüber der Inversionsaufspaltung der Energieniveaus, so weist ein solches Molekül keine Versationspolarisation auf. Seine Orientierungspolarisation setzt sich dann aus der Rotationspolarisation und einem Beitrag der Inversion zusammen, die beide den Charakter von Resonanzpolarisation besitzen. Dies ist z. B. bei NH_3 bei Drucken bis zu der Größenordnung 1 at der Fall.

Bei nahezu allen anderen Molekülen ist aber die Inversionsaufspaltung verschwindend klein, so daß sie von den oben genannten Störungen um viele Größenordnungen übertroffen wird. In diesen Fällen verwischt sich der Unterschied zwischen Versationspolarisation und stoßverbreiteter Inversionspolarisation, und man kommt zu denselben Ergebnissen, wenn man die Inversion völlig außer Acht läßt, also mit dem Modell des starren Kreisels arbeitet, wie dies im Vorstehenden geschehen ist.

Um dies zu zeigen, gehen wir vorerst von dem Fall mit ausgeprägter Inversionspolarisation aus und setzen zunächst voraus, daß der vom elektrischen Feld erzeugte Stark-Effekt klein gegenüber der Inversionsaufspaltung sei ($\mu_E \cdot E_i \ll h\nu_{\text{Inv}}$). In der fundamentalen Gl. (3) repräsentiert n dann das Quadrupel J, K, M, U , wobei U mit $+1$ die symmetrische und mit -1 die antisymmetrische Komponente des Inversionsdoublets charakterisieren soll. Die W_n^0 sind von M unabhängig:

$$W_{JK\pm}^0 = W_{JK}^0 + \Delta W_{JK\pm} \quad \text{mit} \quad W_{JK}^0 = B J(J+1) + (A-B) K^2.$$

Die $\Delta W_{JK\pm}$ sind in allen Fällen klein gegenüber den Rotationsenergien W_{JK}^0 .

Die Berechnung der Matrixelemente $(\mu_E^0)_{nm}$ liefert die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0$; $\Delta M = 0$, $\Delta U \neq 0$ und folgende Werte für die nichtverschwindenden Elemente:

$$\begin{aligned} |(J, K, \pm | \mu_E^0 | J, K, \mp)|^2 &= \frac{\mu^2}{3} \cdot \frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)}, \\ |(J, K, \pm | \mu_E^0 | J+1, K, \mp)|^2 &= \frac{\mu^2}{3} \cdot \left[(J+1) - \frac{K^2}{J+1} \right], \\ |(J, K, \pm | \mu_E^0 | J-1, K, -)|^2 &= \frac{\mu^2}{3} \cdot \left[J - \frac{K^2}{J} \right]. \end{aligned}$$

Da die diagonalen Elemente $(\mu_E^0)_{nn}$ alle Null sind ($\Delta U \neq 0$), entfällt der zweite Term in Gl. (3), es ist *keine* Versationspolarisation vorhanden. Der erste Term enthält neben den Gliedern mit $\Delta J = \pm 1$, die die Rotationspolarisation $\Delta \epsilon_R^*$ liefern, noch die nun neu hinzukommenden Glieder mit $\Delta J = 0$, deren Gesamtbeitragsinngemäß als *Inversionspolarisation* $\Delta \epsilon_{\text{Inv}}^*$ bezeichnet werden kann.

Wir betrachten zunächst die Rotationspolarisation: Da $\Delta W_{JK\pm} \ll W_{JK}^0$ ist, haben die Energiedifferenzen in den Nennern des Rotationsbeitrags praktisch dieselben Werte wie beim inversionsfreien starren Kiesel und können durch diese ersetzt werden. Weiterhin gilt in allen Fällen: $\Delta W_{JK\pm} \ll kT$, so daß man den Boltzmann-Faktor im Rotationsbeitrag entsprechend vereinfachen kann. Ist außerdem der Gasdruck hinreichend groß, so daß die Größen $\Delta W_{JK\pm}/h$ klein gegen die Linienbreitenparameter $(\Delta\omega)_{J,K,\pm; J\pm 1,K,\pm}$ sind, so darf man in den frequenzabhängigen Faktoren p und q die Inversionsaufspaltung vernachlässigen. Die Rotationspolarisation hat dann — bis auf die später zu diskutierenden Gewichtsfaktoren f_{nm} — denselben Wert wie in Gl. (10):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \epsilon_R^*}{\epsilon^* + 2} &= \frac{4\pi N \mu^2}{9 B Z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} e^{-bJ(J+1) - cK^2} \cdot \left\{ \left[1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right] \times \right. \\ &\quad \times [f_{J,K,-; J+1,K,+} + f_{J,K,+; J+1,K,-}] \cdot (p - iq)_{J,K; J+1,K,-} \\ &\quad - \left[1 - \frac{K^2}{J^2} \right] \cdot [f_{J,K,-; J-1,K,+} + f_{J,K,+; J-1,K,-}] \times \\ &\quad \times (p - iq)_{J,K; J-1,K,-} \Big\}^* \end{aligned} \quad (19)$$

Für die Zustandssumme gilt mit ausreichender Näherung:

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J (2J+1) \cdot (g_{J,K,+} + g_{J,K,-}) \cdot e^{-bJ(J+1)-cK^2}. \quad (20)$$

Die Gewichtsfaktoren f_{nm} lassen sich nach HERZBERG²² für alle Termkombinationen mit nicht verschwindendem Übergangsmoment in folgender Weise durch die Kernspingewichtsfaktoren ersetzen:

$$\begin{aligned} f_{J,K,+; J\pm 1, K, -} + f_{J,K,-; J\pm 1, K, +} &= g_K, \\ 2f_{J,K,+; J, K, -} &= 2f_{J,K,-; J, K, +} = g_K. \end{aligned}$$

(19) ist also in der hier vorliegenden sehr guten Näherung identisch mit dem für den starren Kreisell abgeleiteten Ausdruck (10) für die Rotationspolarisation. Wie man sich leicht überzeugt, besteht die Identität speziell für $\omega = 0$ (statische Rotationspolarisation) sogar dann, wenn die Bedingung $\Delta W_{JK\pm}/\hbar \ll (\Delta\omega)_{\text{Rot}}$ nicht erfüllt ist, was vor allem für NH_3 bei mäßigem Gasdruck zutrifft.

Wir betrachten nun noch den *Inversionsanteil*: Hier werden vorerst keine Vernachlässigungen vorgenommen, und man erhält:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta \varepsilon_{\text{Inv}}^*}{\varepsilon^* + 2} &= \frac{4\pi N \mu^2}{9Z} \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=-J}^J e^{-bJ(J+1)-cK^2} \cdot \frac{e^{-\delta_{JK+}} - e^{-\delta_{JK-}}}{2\delta_{JK} \cdot \hbar T} \times \\ &\quad \times \left[\frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)} \cdot 2f_{J,K,-; J,K,+} \cdot (\rho - iq)_{J,K,-; J,K,+} \right] \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

mit $\delta_{JK\pm} = \Delta W_{JK\pm}/\hbar T$ und $2\delta_{JK} = \delta_{JK-} - \delta_{JK+}$.

Diese Gleichung gilt noch für *alle* Moleküle, auch für NH_3 . Für *nahezu alle* Moleküle — ausgenommen NH_3 , ND_3 und vielleicht noch PH_3 und PD_3 — sind jedoch die Inversionsfrequenzen ω_{Inv} verschwindend klein und somit auch $\omega_{\text{Inv}} \ll (\Delta\omega)_{\text{Inv}}$ bei allen für die Messungen in Frage kommenden Gasdrücken*. Die Nenner der Frequenzfaktoren ρ und q sind daher praktisch von der Form $\omega^2 + (\Delta\omega)^2$. Ersetzt man in (21) weiterhin noch $\exp(-\delta_{JK\pm})$ durch $1 - \delta_{JK\pm}$, so wird der Ausdruck für die Inversionspolarisation identisch mit dem für die Versationspolarisation des starren Kreisels abgeleiteten [Gl. (11)]. Auch diese Identität besteht für $\omega = 0$ (statische Inversionspolarisation) sogar dann, wenn die Bedingung $\omega_{\text{Inv}} \ll (\Delta\omega)_{\text{Inv}}$ nicht erfüllt ist (wichtig für NH_3 u. ä.).

Wir kommen also zu dem Schluß, daß sich bei allen symmetrischen Kreisel-molekülen (mit Ausnahme der oben genannten Extremfälle) die einer stoßverbreiterten Inversion entsprechende Polarisation quantitativ in nichts von der durch die Versation des starren Modells verursachten unterscheidet. Ob die an einer bestimmten Substanz beobachtete nicht-resonante Polarisation als stoßverbreiteter Inversionseffekt oder als Versationspolarisation zu interpretieren ist, hängt aber überhaupt von einer ganz anderen Bedingung ab, die im folgenden diskutiert werden soll: Bei den oben durchgeführten Betrachtungen war immer vorausgesetzt, daß die vom elektrischen Meßfeld hervorgerufene Stark-Effekt-Aufspaltung klein gegenüber der Inversionsaufspaltung sei ($\mu_E \cdot E_i \ll \hbar \cdot \nu_{\text{Inv}}$).

* Der Index „Inv“ kennzeichnet die Übergänge $(J, K, -) \leftrightarrow (J, K, +)$.

²² HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, S. 411 ff. New York: D. van Nostrand Company, Inc. 1945.

Tatsächlich ist aber — wenn man von den Extremfällen NH_3 usw. absieht — gerade das Gegenteil der Fall, wie man sich durch eine Überschlagsrechnung leicht überzeugt: Bei Dipolmomenten von der Größenordnung 1 Debye und den bei DK-Messungen in Frage kommenden elektrischen Feldstärken ($\geq 10^{-5}$ cgs) müßte $\nu_{\text{Inv}} \gg 1600$ Hz sein, wenn obige Bedingung erfüllt sein sollte. Tatsächlich liegt aber schon bei Molekülen wie CH_3Cl die Inversionsfrequenz um viele Größenordnungen unter 1 kHz, so daß im Normalfall die durch das Meßfeld verursachte Stark-Aufspaltung die Inversionsaufspaltung weit überwiegt. Unter diesen Umständen kann man die (umgedeutete) Endformel (3) der Störungsrechnung nicht direkt anwenden, weil Resonanznenner beliebig kleinen Betrags auftreten könnten („beinahe entartetes“ System²³). Vor Anwendung der Gl. (3) müssen aus den „beinahe entarteten“ molekularen Eigenfunktionen des symmetrischen Rotators mit Inversion durch Linearkombination neue, der Störung angepaßte Wellenfunktionen gebildet und der Störungsrechnung zugrunde gelegt werden. Nach den Regeln der Störungsrechnung erhält man diese neuen Wellenfunktionen durch folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\psi_{JK}^{(1)} &= S_+^{(1)} \cdot \psi_{JK+} + S_-^{(1)} \cdot \psi_{JK-} \\ \psi_{JK}^{(2)} &= S_+^{(2)} \cdot \psi_{JK+} + S_-^{(2)} \cdot \psi_{JK-}\end{aligned}$$

wobei die Koeffizienten S folgenden Gleichungen genügen:

$$\begin{aligned}(W_{JK+}^0 - W_{JK}^{(j)}) \cdot S_+^{(j)} - E_i \cdot (\mu_E^0)_{JK+; JK-} \cdot S_-^{(j)} &= 0 \\ -E_i \cdot (\mu_E^0)_{JK-; JK+} \cdot S_+^{(j)} + (W_{JK-}^0 - W_{JK}^{(j)}) \cdot S_-^{(j)} &= 0.\end{aligned}\quad (j = 1, 2)$$

Hierbei sind die $W_{JK\pm}^0$ die Energieeigenwerte der $\psi_{JK\pm}$, die $W_{JK}^{(j)}$ dagegen sind die Eigenwerte der Matrix

$$\begin{pmatrix} W_{JK+}^0 & -E_i \cdot (\mu_E^0)_{JK+; JK-} \\ -E_i \cdot (\mu_E^0)_{JK-; JK+} & W_{JK-}^0 \end{pmatrix}.$$

Berücksichtigt man, daß der Stark-Effekt groß gegenüber der Inversionsaufspaltung ist, so erhält man mit guter Näherung:

$$W_{JK}^{(j)} \approx \frac{W_{JK+}^0 + W_{JK-}^0}{2} \pm E_i \cdot |(\mu_E^0)_{JK+; JK-}| \approx W_{JK}^0$$

und

$$\begin{aligned}S_+^{(j)} & \approx \frac{E_i \cdot |(\mu_E^0)_{JK+; JK-}|}{\frac{1}{2}(W_{JK+}^0 - W_{JK-}^0) \mp E_i \cdot |(\mu_E^0)_{JK+; JK-}|} \approx \mp 1. \\ S_-^{(j)} & \approx \frac{E_i \cdot |(\mu_E^0)_{JK+; JK-}|}{\frac{1}{2}(W_{JK+}^0 - W_{JK-}^0) \mp E_i \cdot |(\mu_E^0)_{JK+; JK-}|} \approx \mp 1.\end{aligned}$$

²³ VLECK, J.H. VAN: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, S. 137. Oxford Univ. Press 1932.

Die neuen Energiewerte $W_{JK}^{(j)}$ sind also nahezu die Energieeigenwerte des starren symmetrischen Rotators ohne Inversion und als die der Störung angepaßten Wellenfunktionen erhält man mit guter Näherung gerade die Rotationseigenfunktionen der Links- und Rechtsform des Moleküls, also die gewöhnlichen Eigenfunktionen des Rotators ohne Inversion:

$$\psi_{JK}^{(j)} \approx \psi_{JK, \text{rechts}} \quad \text{oder} \quad \psi_{JK, \text{links}}.$$

Zwar ist dieses Ergebnis damit nur für ein statisches E_i -Feld abgeleitet, aber offenbar muß sich im Falle des Wechselfeldes ein entsprechendes Resultat ergeben, wenn außerdem die Bedingung $\omega_{\text{Inv}} \ll (\Delta\omega)_{\text{Inv}}$ erfüllt ist. Mit diesen Eigenfunktionen, bzw. den zugehörigen Matrixelementen, also mit den Matrixelementen des Rotators ohne Inversion, hat man jetzt in Gl. (3) einzugehen und erhält dann die Orientierungspolarisation des Rotators ohne Inversion als Ergebnis. Mit anderen Worten: falls der Stark-Effekt groß gegenüber der Inversionsaufspaltung ist, verhält sich der Rotator mit Inversion im elektrischen Wechselfeld praktisch genau so wie ein Rotator ohne Inversion; die Vernachlässigung der Inversion wird vom Formalismus der Störungsrechnung gerade vorgeschrieben.

Damit ist für starke und schwache elektrische Felder gezeigt, daß die Inversion unser Ergebnis bezüglich der Orientierungspolarisation des starren symmetrischen Kreisel praktisch nicht verändert, wenn nur die Inversionsaufspaltung hinreichend klein ist. Für die statische Orientierungspolarisation ergibt sich selbst bei NH_3 , dem Molekül mit der größten gemessenen Inversionsaufspaltung, durch die Berücksichtigung der Inversion keine Änderung. Vor allem aber sieht man, daß — jedenfalls für normale elektrische Wechselfelder und nicht zu niedrigen Gasdruck und bei den meisten Molekülen (außer NH_3 u. ä.) mit ihrer theoretisch zu erwartenden extrem kleinen Inversionsaufspaltung — die Deutung des nichtresonanten Anteils der dielektrischen Orientierungspolarisation und -absorption eines polaren Gases als *Versationseffekt* (Umkappen der nichtrotierenden Dipolkomponenten) die wirklichen Verhältnisse richtiger schildert als die Beschreibung mit Hilfe der Inversion.

Wir sind Herrn Professor Dr. R. MECKE, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br., für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für Reine und Angewandte Kernphysik der Universität Kiel

Ionisationsmessungen in H_2 an Positronen und Negatronen von 250 keV mit einer Nebelkammer

Von

LOTHAR WIEDECKE

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. März 1958)

Mit einer wasserstoffgefüllten Nebelkammer wurde ein Vergleich der Ionisation von Positronen und Negatronen im Energiebereich zwischen 236 und 267 keV unter für beide Teilchenarten weitgehend gleichen Bedingungen (mittlere Energie und Energieverteilung der Teilchengruppen, Übersättigung in der Kammer) durchgeführt. Die Messungen ergaben weder für die primäre noch für die praktische Ionisation* einen Unterschied zwischen den beiden Teilchenarten. Die auf reinen Wasserstoff bei Normaldaten korrigierten Werte der primären Ionisation befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen anderer Autoren. Durch eine Erweiterung des Kunzeschen Ansatzes wird eine Formel für die Korrektur auf gegenseitige Überdeckung von Tropfenbildern hergeleitet. Für den Vergleich der gemessenen praktischen Ionisation mit der Theorie ist es von Interesse, die Zahl der durch statistische Schwankungen der Ionisation vorgetäuschten „Tropfennester“ zu kennen. Es wird ein Verfahren skizziert, das diese Zahl abzuschätzen gestattet. Das Verfahren wird auf den vorliegenden Fall angewandt.

I. Einleitung

Die Untersuchungen, die sich mit dem Verhalten von Negatronen und Positronen beim Durchgang durch Materie beschäftigen, führten auf zwei Teilgebieten noch zu keinem völlig klaren Bild: a) Einige Arbeiten über die Vielfachstreuung^{1,2,3} ergeben einen prozentualen Unterschied im mittleren Ablenkwinkel für Negatronen und Positronen, der gegenüber den Berechnungen^{4,5} um einen Faktor 10 zu groß ist, und b) ROY und ETIENNE⁶ erhielten bei einem Vergleich der primären Ionisation in einer argongefüllten Nebelkammer im Bereich von 0,2 bis 0,7 MeV

* In der deutschen Literatur ist leider die Bezeichnung „wahrscheinliche Ionisation“ für die in der englischen „average ionization“ genannte Größe üblich. Wir werden entgegen diesem Brauch von „praktischer Ionisation“ sprechen. Zweifelloso hat auch diese Benennung ihre Mängel, doch vermeidet sie jedenfalls den irreführenden Anklang an Begriffsbildungen der Statistik.

¹ GROETZINGER, G., W. HUMPHREY and F. L. RIBE: Phys. Rev. **85**, 78 (1952).

² BOSLEY, W., and J. S. HUGHES: Phil. Mag. **46**, 1281 (1955).

³ HEYMANN, F. F., and W. F. WILLIAMS: Phil. Mag. **1**, 212 (1956).

⁴ MOHR, C. B. O., and L. J. TASSIE: Austral. J. Phys. **7**, 217 (1954).

⁵ TASSIE, L. J.: Austral. J. Phys. **9**, 54 (1956).

⁶ ROY, R. R., and M. ETIENNE: Nature, Lond. **172**, 953 (1953).

einen Unterschied von 15 bis 20%. Die letztgenannte Arbeit bildet den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen.

In Fig. 1 sind die Resultate der Messungen von ROY und ETIENNE wiedergegeben. Die Verfasser benutzten Rh^{102} als Quelle für Negatronen und Positronen, und zwar wurde das ganze Spektrum in die Kammer eingeschossen. Die ausgewerteten Spuren wurden nach ihren Krümmungsradien zu 16 Gruppen zusammengefaßt. In Fig. 1 ist also die Ionisation über dem Krümmungsradius aufgetragen und nicht über der Energie. Bei Elektronenenergien unterhalb 0,5 MeV und bei einer

Kammerfüllung von Argon unter einem Druck von etwa 1 at verursacht die Vielfachstreuung einen mittleren Fehler in der Bestimmung des auf das Magnetfeld zurückzuführenden Krümmungsradius von mehreren Zentimetern. Dieser Fehler ist in dem betrachteten Bereich also erheblich größer als die Länge der Intervalle, die zur Einteilung der ausgewerteten Spuren dienen. Dadurch wird es unsicher, ob die Gruppen von Negatronen und Positronen, deren Ionisation an den einzelnen Meß-

punkten miteinander verglichen wird, dieselbe mittlere Energie haben. Eine weitere Fehlerquelle, die von den Verfassern selbst als mögliche Ursache für die gemessene Differenz in der Ionisation bezeichnet wird, ist die eine genaue Auszählung erschwerende große Tropfendichte längs der Spuren. Dieser Fehler wirkt sich wiederum besonders in dem Bereich der niederen Energien aus, und tatsächlich nimmt in Fig. 1 der Unterschied in der Ionisation nach größeren Energien hin beträchtlich ab.

Dennoch ist es unwahrscheinlich, daß die genannten Fehlerquellen einen so großen und sich über so viele Meßpunkte hinweg reproduzierenden Unterschied in der Ionisation hervorgerufen haben sollten. Deshalb wurde unter weitgehender Ausschaltung dieser beiden Fehlerquellen ein erneuter Vergleich der Ionisation von Negatronen und Positronen durchgeführt: durch ein bezüglich der beiden Teilchenarten symmetrisch gebautes Spektrometer wurden aus dem Spektrum der Strahler Na^{22} (Positronen) und J^{131} (Negatronen) Strahlenbündel mit gleicher mittlerer Energie und schmaler Energieverteilung ausgeblendet und in eine wasserstoffgefüllte Nebelkammer eingeschlossen. Um dem Ergebnis

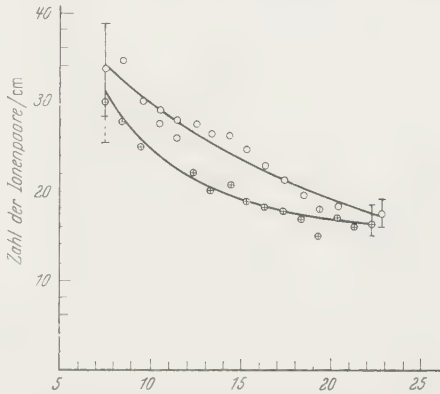


Fig. 1. Die primäre Ionisation von Negatronen (leere Kreise) und Positronen (Kreise mit Kreuz) in Argon nach ROY und ETIENNE. Auf der Abszisse sind die Krümmungsradien der Bahnen aufgetragen. (Magnetfeld 204 Gß)

größeres Gewicht zu verleihen, wurde nicht nur die primäre, sondern auch die praktische Ionisation der beiden Teilchenarten verglichen.

II. Aufbau der Apparatur

Für die Konstruktion des Spektrometers wurden die fokussierenden Eigenschaften eines magnetischen Sektorfeldes benutzt. Ein solches Feld läßt sich ohne Schwierigkeiten so ausbilden, daß die an zwei spiegelbildlich zur Symmetrieachse gelegenen Punkten eintretenden Negatronen- bzw. Positronenbündel gleicher Energie gleichzeitig auf dasselbe Flächenelement fokussiert werden.

Der Ausgang des Spektrometers wurde jeweils für etwa $3 \cdot 10^{-2}$ sec freigegeben, so daß der Negatronen und Positronen enthaltende Strahl durch ein Glimmerfenster von 4 mg/cm^2 in eine Nebelkammer eintreten konnte. Die Kammer enthielt H_2 als Trägergas; als Kondensat wurde ein Gemisch von 70% Äthylalkohol und 30% Wasser verwendet. Der Zeitpunkt des Einschusses lag je nach der Meßmethode vor (praktische Ionisation) oder nach (primäre Ionisation) der Expansion der Kammer. Die Bahnen der Teilchen wurden in der Kammer durch die Vielfachstreuung und ein Magnetfeld von etwa 100 Gb gekrümmt.

0,2 sec nach der Expansion wurden über zwei Xenon-Niederdrucklampen, die sich in der Brennpunktlinie zweier Zylinderlinsen befanden, je $360 \mu\text{F}$ bei 3000 V entladen. Zwei im Zeitpunkt der Expansion geöffnete Robot-Kameras photographierten die Spuren in der Kammer. Die gesamte Apparatur lief vollautomatisch; sie wurde über eine Schaltwalze gesteuert.

Die Temperatur während der Messungen betrug 298°K . Im komprimierten Zustand der Kammer nahmen die Partialdrucke im empfindlichen Volumen folgende Werte an: $p(\text{H}_2) = 930 \text{ Torr}$, $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 32 \text{ Torr}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 318 \text{ Torr}$. Der Gesamtdruck wurde gemessen, die Partialdrucke des Alkohol-Wasser-Gemisches aus der Arbeit von GAUTIER und RUARK⁷ entnommen.

III. Die Messungen

Der Vergleich der Ionisation wurde bei vier verschiedenen, zwischen 236 und 267 keV gelegenen mittleren Energien der in die Kammer eingeschossenen Elektronen durchgeführt. Für diesen Vergleich wurden von mehr als 2000 Nebelkammeraufnahmen nur etwa 150 Spuren mit einer Gesamtlänge von 7,1 m für die Auswertung zugelassen. Um nämlich die Sicherheit zu erhöhen, daß die zu vergleichenden Teilchenarten wirklich weitgehend denselben Bedingungen unterlagen, wurde unter den Spuren, deren Aufnahmen bezüglich der Schärfe der Tropfenbilder allen

⁷ GAUTIER, T.N., u. A.E. RUARK: Phys. Rev. **57**, 1040 (1940).

Anforderungen genügten, noch eine weitere Auswahl getroffen: alle Aufnahmen mit einem „Untergrund“ von weniger als 3 Tropfen/cm² Kammerquerschnitt wurden verworfen, weil sich herausgestellt hatte, daß bei der diesem Untergrund entsprechenden Übersättigung der Kammer noch nicht alle Tropfen zu sichtbarer Größe anwuchsen. Ferner sind keine Aufnahmen mit mehr als 15 Tropfen/cm² Untergrund ausgewertet worden, weil das Auszählen der Spuren bei diesem Untergrund bereits unsicher wird.

Die praktische Ionisation ist die Zahl der durch das Primärteilchen insgesamt ionisierten Atome unter Ausschluß derjenigen, die durch Sekundärnegatronen mit einer Energie $> \bar{W}$ ionisiert werden. Die Abschneideenergie \bar{W} wird durch die Versuchsbedingungen bestimmt und liegt bei den meisten Verfassern um 1 keV. Um die praktische Ionisation zu messen, läßt man die beim Durchgang des Primären erzeugten Ionenpaare auseinanderdiffundieren und zieht außerdem die Ionen verschiedenen Vorzeichens durch ein elektrisches Feld auseinander, bevor sie durch die einsetzende Kondensation praktisch fixiert werden. So entsteht das bekannte Bild zweier nebeneinander verlaufender Tropfensäulen. Bei den vorliegenden Untersuchungen kamen allerdings auch Fälle vor, in denen die beiden Säulen nicht mehr weit genug voneinander getrennt wurden, so daß sie auf der Aufnahme einander überdeckten. Da in dem für die Auswertung zugelassenen Übersättigungsbereich von 3 bis 15 Tropfen/cm² Hintergrund die Kondensation an der „negativen Säule“ sich noch stark änderte, wurde dieser Bereich bei der Auswertung noch einmal unterteilt. Die Abschneideenergie \bar{W} wurde dadurch festgelegt, daß die Ionisation der Sekundärnegatronen, die 20 und mehr Ionen erzeugten, bei der Auszählung fortgelassen wurde. Stöße mit größerer Energieübertragung erscheinen auf der photographischen Aufnahme als „Tropfennester“, also Tropfenansammlungen innerhalb der Säule, die etwa kreisförmigen Querschnitt und zum Mittelpunkt hin wachsende Dichte aufweisen. Die Auswertung der Spuren verlief so, daß im Anschluß an die Auszählung der Tropfenbilder jeder Zentimeter der Spur und zusätzlich jedes Tropfennest auf gegenseitige Überdeckung von Tropfenbildern korrigiert wurde. Für die Teile der Spur außerhalb der Nester liegt diese Korrektur immer unter 5%, in den Nestern dagegen wegen der großen Ionendichte häufig um 10%. Die Berechnungen, die dieser Korrektur zugrunde liegen, sind im Anhang I durchgeführt.

Durch Weglassen der Nester mit 20 und mehr Tropfen war die Abschneideenergie auf etwa 750 eV festgelegt⁸. Das gilt jedoch nur, wenn es gelingt, die „wahren Nester“ von statistischen Häufungen einzelner

⁸ Die Zuordnung zwischen Energieverlust und Anzahl erzeugter Ionenpaare bei den hier in Frage kommenden niedrigen Energieverlusten wurde nach der Arbeit von W. GERBES [Ann. Phys. **23**, 648 (1935)] vorgenommen.

Tropfen zu unterscheiden, und gerade das ist grundsätzlich nicht möglich: Ein Vergleich der Anzahl der beobachteten Nester mit der nach der Rutherford-Formel zu erwartenden ergab bei der vorliegenden Arbeit das zunächst überraschende Resultat, daß viermal so viele Nester gezählt wurden, als die Theorie fordert. Eine grobe Abschätzung der Anzahl der durch statistische Häufungen vorgetäuschten Nester konnte den

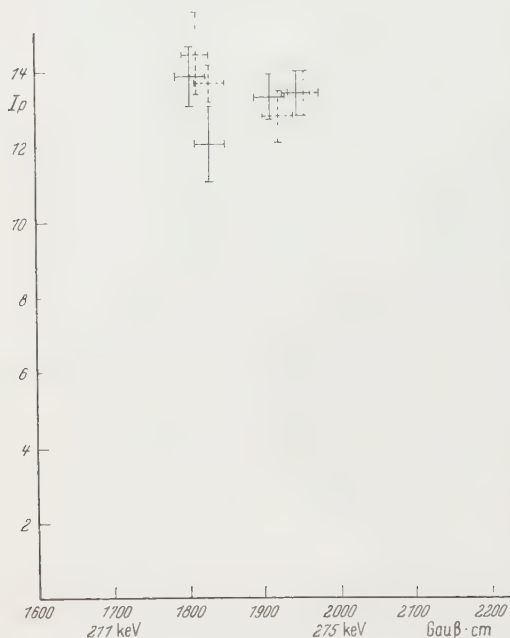


Fig. 2

Fig. 2. Die primäre Ionisation von Negatronen (gestrichelt) und Positronen (ausgezogen) im Gas-Dampf-Gemisch der Nebelkammer

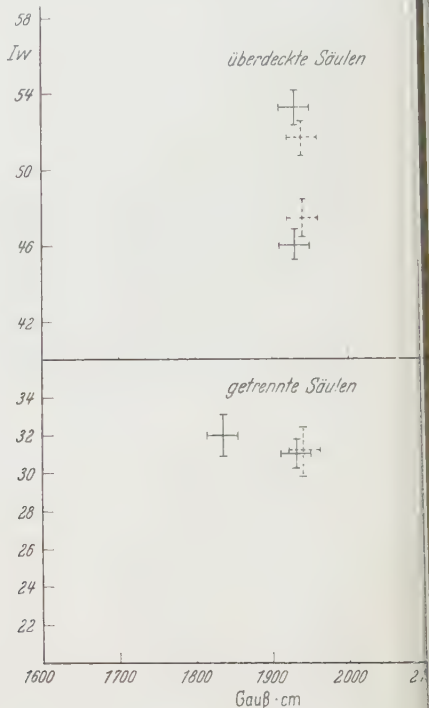


Fig. 3

Fig. 3. Die praktische Ionisation. Die beiden untereinander aufgetragenen Wertepaare bei den „überdeckten Säulen“ entsprechen einem Hintergrund von 3 bis 7 Tropfen/cm² (unten) und 7 bis 15 Tropfen/cm² (oben)

Faktor 4 erklären (Anhang II). Von dieser Fehlerquelle werden Positronen und Negatronen im Mittel gleich betroffen, so daß sich die praktische Ionisation zu einem Vergleich der beiden Teilchenarten heranziehen ließ. Während jedoch für die primäre Ionisation auch der auf reine H₂-Atmosphäre korrigierte Wert angegeben werden konnte, war das für die praktische wegen der oben beschriebenen Unsicherheit bei der Bestimmung der Abschneideenergie nicht möglich.

IV. Ergebnisse des Vergleichs der Ionisation

In Fig. 2 sind die Werte der primären Ionisation von Negatronen und Positronen im Gas-Dampf-Gemisch der Nebelkammer aufgetragen. Die

zum selben Meßpunkt gehörenden, miteinander zu vergleichenden Werte wurden der Übersichtlichkeit halber zwei etwas verschiedenen Energien zugeordnet. Die Fig. 3 zeigt die Ergebnisse für die praktische Ionisation.

Aus den Fig. 2 und 3 wird deutlich, daß Negatronen und Positronen von 250 keV in H_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche primäre und gleiche praktische Ionisation ergeben. Wenn ein Unterschied in der Ionisation der beiden Teilchenarten vorherrscht, so muß er prozentual um eine Größenordnung kleiner sein als der von ROY und ETIENNE in Argon gemessene von 20%.

V. Die primäre Ionisation von Elektronen in H_2 bei Normaldruck und -temperatur

Da die Ionisation von Negatronen und Positronen keinen Unterschied aufwies, konnten für die vier Energien zwischen 236 und 267 keV die

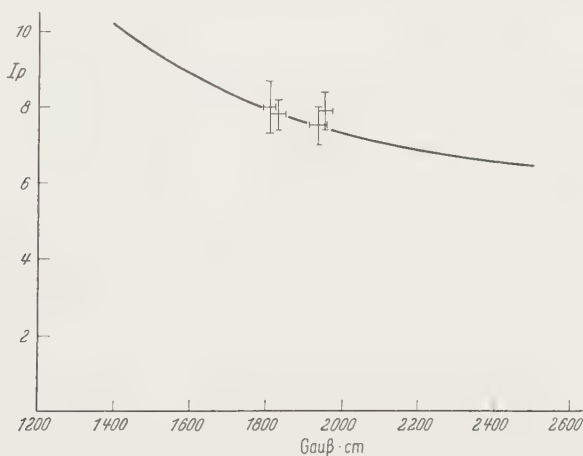


Fig. 4. Die Ionisation von Elektronen in H_2 bei Normaldruck und -temperatur. Ausgezogene Kurve nach McCLURE

Mittelwerte aus den Ionisationen der beiden Teilchenarten gebildet werden. Von diesen Werten war die vom Alkohol-Wasser-Gemisch herrührende Ionisation abzuziehen und der Restwert auf 760 mm und 0° C umzurechnen. Die Ionisation in einem Alkohol-Wasser-Gemisch wurde von BEEKMAN⁹ gemessen. An Hand dieser Werte wurde der vom Dampf-Gemisch herrührende Teil der Ionisation berechnet.

Die Fig. 4 zeigt die auf Normaldaten korrigierten Werte für die Ionisation von Elektronen in H_2 . Die ausgezogene Kurve ist aus der

⁹ BEEKMAN, W. J.: Nature, Lond. **163**, 167 (1949).

zusammenfassenden Arbeit über Ionisationsmessungen von McCURE¹⁰ entnommen. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Ich danke Herrn Professor Dr. BAGGE für die überaus wertvollen Anregungen, die ich aus den zahlreichen Diskussionen gewann. Nächste ihm habe ich besonders Herrn Dr. SKORKA für die Entwicklungsarbeit an der Nebelkammer und sein durch Ratschläge und fruchtbare Kritik bekundetes stetes Interesse an der Arbeit zu danken. Herrn cand. phys. TAUFFENBACH bin ich für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft beim Aufbau und der Wartung der Apparatur sehr verpflichtet. Der Joachim-Jungius-Gesellschaft und der Hochschulabteilung der Hansestadt Hamburg danke ich für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe.

Anhang I

Die Bilder der im Raum verteilten Tropfen einer Spur werden durch das Photographieren auf eine Ebene projiziert; dadurch können Überlagerungen entstehen. Wegen der Unvollkommenheit der Abbildung erscheinen die Tropfen auf dem Film als Scheiben von verschiedener Größe, nicht ideal kreisförmiger Berandung und unterschiedlicher Schwärzung, so daß zwei einander weitgehend überdeckende Tropfenbilder nicht mehr als zwei verschiedene gezählt werden.

Eine von mehreren Autoren benutzte Formel zur Korrektur auf den Überdeckungseffekt ist von KUNZE¹¹ angegeben worden: wenn auf dem Film pro Längeneinheit N Scheiben vom mittleren Durchmesser ε gezählt werden, so wird die wirkliche Anzahl der Tropfen durch $N \cdot N\varepsilon / 1 - \exp(-N\varepsilon)$ gegeben. Der Kunzesche Ansatz ist in dieser Form nur für die primäre Ionisation zu gebrauchen und geht zudem von einem statistischen Modell aus, das nur bei sehr kleinen Werten von $N \cdot \varepsilon$ dem vorliegenden Problem gut angepaßt ist. Dieses Modell läßt sich aber ohne Schwierigkeiten so verfeinern, daß es auch für die bei der praktischen Ionisation — insbesondere in „Nestern“ — auftretenden Tropfendichten brauchbar wird.

Wir denken uns einen Kasten vom Querschnitt F und beliebiger Tiefe, in den wir nacheinander in willkürlicher Anordnung gleich große Kugeln vom Querschnitt f füllen. Für jede Zahl N von Kugeln im Kasten berechnen wir die Wahrscheinlichkeiten $p_n^{(N)}$, daß bei Projektionen auf F gerade n Bilder von Kugeln getrennt wahrnehmbar sind. Wir machen dabei die Annahme, daß zwei Scheiben dann als verschieden erkannt werden, wenn der Abstand ihrer Mittelpunkte größer ist als ihr halber Radius. Eine solche Festsetzung muß natürlich von der Güte des photographischen Materials ausgehen; andere Verfasser wählen $\frac{3}{4}r$ oder gar r als „kritischen Abstand“ der Mittelpunkte.

Nach Einfüllen der ersten Kugel ist die Teilfläche f des Kastenquerschnitts verdeckt. Wir bezeichnen mit u die Wahrscheinlichkeit, daß nach Einfüllen der zweiten Kugel der Beobachter nur eine Scheibe zählt. Aus der Annahme über den „kritischen Abstand“ der Mittelpunkte und bei Vernachlässigung der Effekte am Rand des Kastens folgt $u = f/4F$. Der Fall, daß von N Kugeln im Kasten n getrennt wahrgenommen werden, kann nur dadurch eintreten, daß von zunächst $N-1$ Kugeln entweder $n-1$ Scheiben gezählt werden und die Scheibe der N -ten Kugel sich mit keiner der schon sichtbaren überdeckt oder n Scheiben gezählt werden und die Scheibe der N -ten Kugel überdeckt erscheint, also

$$p_n^{(N)} = (1 - (n-1)u) p_{n-1}^{(N-1)} + n u p_n^{(N-1)}.$$

¹⁰ McCURE, G. W.: Phys. Rev. **90**, 796 (1953).

¹¹ KUNZE, P.: Z. Physik **83**, 17 (1933). — Ann. Phys. **85**, 1017 (1928).

Man erhält daraus

$$p_n^{(N)} = a_n^{(N)} u^{N-n} \prod_{r=0}^{n-1} (1 - r u).$$

wobei die $a_n^{(N)}$ Konstante mit der Rekursionsformel $a_n^{(N)} = a_{n-1}^{(N-1)} + n a_n^{(N-1)}$ sind, was

$$a_n^{(N)} = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{r=0}^n (-1)^{n-r} \binom{n-1}{r-1} u^{N-1}$$

ergibt. Sind nun n Scheiben getrennt wahrnehmbar, so sind möglicherweise $n, n+1, n+2, \dots$ Kugeln im Kasten. Im Mittel werden also

$$\bar{N} = \sum_{N=n}^A N p_n^{(N)} / \sum_{N=n}^A p_n^{(N)}$$

Kugeln im Kasten sein, wenn n Scheiben gezählt werden. (A ist eine Zahl, bei der die Summation abzubrechen ist, weil für größere N die Formel schließlich nicht mehr sinnvoll auf das vorliegende Problem angewendet werden kann.)

$p_n^{(N)}$ hängt von u ab, u seinerseits von der Fläche der Scheiben und der Gesamtfläche F . Für Tropfenzählungen müssen also f (mittlerer Querschnitt der Tropfenbilder) und F (mittlere Fläche, die im speziellen Fall den auszuzählenden Bildern zur Verfügung steht, z. B. Spurlänge \times Spurbreite) ermittelt werden. Das u kann für verschiedene Fälle sehr verschiedene Werte annehmen: deshalb muß das $\bar{N}(n)$ für jeden interessierenden Wert von u berechnet werden, was im allgemeinen leicht möglich ist, weil bei der Summierung nur wenige Glieder berücksichtigt zu werden brauchen.

Anhang II

Es soll die Wahrscheinlichkeit abgeschätzt werden, daß längs einer kurzen Wegstrecke $dl = 1 \text{ mm}$ des Primärteilchens Sekundärelektronen entstehen, die insgesamt so viele Ionen erzeugen, daß auch nach dem Auseinanderdiffundieren zu einer „Ionensäule“ auf der photographischen Aufnahme noch der Eindruck eines „Tropfennesters“ hervorgerufen wird.

Wir gehen aus von der auf 1 mm bezogenen mittleren Anzahl derjenigen Stöße des Primärteilchens, bei denen je ν Atome ionisiert werden und bezeichnen diese Zahl mit Q_ν . Für Stöße mit nicht zu kleiner Energieübertragung folgt aus der Rutherford-Formel und der Konstanz des Energieverlustes pro Ionenpaar über einen weiten Energieverlustbereich für alle $\nu \geq n$

$$Q_\nu = \text{const}/\nu(\nu-1). \quad (1)$$

Nach BAGGE¹² darf man in guter Näherung $n = 10$ ansetzen. Mit $\bar{\nu}$ = mittlere Zahl der ionisierenden Stöße des Primären längs 1 mm Schicht (also $1/10$ der primären Ionisation) wird die Konstante in (1) für die bei der vorliegenden Arbeit herrschende Elektronendichte gleich $10^{-1} \bar{\nu}$. Setzen wir noch $\bar{s} = 1/10$ der praktischen Ionisation, so folgt definitionsgemäß

$$\bar{s} = \sum_{\nu=1}^A \nu Q_\nu, \quad (2)$$

wobei A die der Abschneideenergie entsprechende Zahl von Ionenpaaren bedeutet (im vorliegenden Fall ist also $A = 20$). Aus der Definition der primären Ionisation

¹² BAGGE, E.: Ann. Phys. **30**, 72 (1937).

ergibt sich \bar{r} als Summe aller Q_ν , jedoch stellt wegen des raschen Abfalls der Q_ν für $A = 20$

$$\bar{r} = \sum_{\nu=1}^A Q_\nu \quad (3)$$

schon eine sehr gute Näherung dar. Schließlich erhalten wir experimentell für $A = 20$ etwa

$$\bar{s} = 2\bar{r}. \quad (4)$$

Über die Q_ν für $\nu = 1, 2, \dots, 9$ ist experimentell nur schwer etwas zu erfahren. Es zeigt sich aber, daß sie durch die aus (2), (3) und (4) folgende Forderung

$$\sum_{\nu=1}^A \nu Q_\nu = 2 \sum_{\nu=1}^A Q_\nu$$

weitgehend festgelegt sind, wenn man $Q_{\nu+1} < Q_\nu$ für alle ν fordert und die durch die Q_ν mit $\nu < 10$ hindurchgezogene Kurve bei $\nu = 10$ glatt in die durch (1) bestimmte übergehen läßt. Die aus $Q_\nu = \exp[-(x + 0,17/1,56)]$ zu berechnenden Werte erfüllen die oben gestellten Forderungen für $\nu = 1, \dots, 9$ sehr gut. Man überzeugt sich durch Variieren der Werte leicht davon, daß schon geringe Veränderungen schnell zur Verletzung einer der Forderungen führen.

Unter der Annahme, daß die Stöße, die zur Bildung von ν Ionenpaaren führen, einer Poisson-Verteilung um den Mittelwert Q_ν genügen, erhält man für die Produktwahrscheinlichkeit $W(n_1, \dots, n_A)$, daß längs 1 mm genau n_1 Stöße mit einem Ionenpaar, n_2 mit zwei Ionenpaaren usw. vorkommen:

$$W(n_1, \dots, n_A) = \prod_{\alpha=1}^A \frac{Q_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} \exp(-\bar{r}),$$

wenn man noch $\sum_{\alpha=1}^A Q_\alpha = \bar{r}$ berücksichtigt. Ist $W(n)$ die Wahrscheinlichkeit, daß längs 1 mm Spur genau n Ionenpaare insgesamt gebildet werden, so gilt

$$W(n) = \sum W(n_1, \dots, n_A),$$

wobei über alle (n_1, \dots, n_A) mit $\sum_{\alpha=1}^A \alpha n_\alpha = n$ zu summieren ist. Diese $W(n)$ wurden bis $n = 20$ numerisch berechnet.

Fig. 5 zeigt $W(n)$ in dem Bereich zwischen $n = 8$ und $n = 20$. Die gestrichelte Kurve gibt die Q_n als Funktion von n , also die Wahrscheinlichkeit, daß längs 1 mm ein „wahres Nest“ mit n Ionenpaaren auftritt. Man sieht, daß der Unterschied zwischen $W(n)$ und Q_n um $n = 10$ herum sehr groß ist und nach höheren n hin stark abnimmt.

Schließlich machen wir die Annahme: wenn längs eines Millimeters der Spur n Ionenpaare erzeugt wurden, so entsteht für $n \geq 10$ auch nach dem Auseinanderdiffundieren der Ionen noch der Eindruck eines Nestes von n Tropfen. Wir messen also beim Ermitteln der Anzahl von Nestern, die zwischen n_1 und n_2 Tropfen enthalten, nicht die Größe $\sum_{\nu=n_1}^{n_2} Q_\nu$, sondern $\sum_{\nu=n_1}^{n_2} W(\nu)$.

Aus den berechneten $W(n)$ erhalten wir als Anzahl der als Nester mit 10 oder mehr Tropfen erscheinenden Tropfenhäufungen pro Millimeter

$$\sum_{\nu=10}^{20} W(\nu) \approx 4 \cdot 10^{-2}.$$

Gezählt wurden pro Millimeter $4,3 \cdot 10^{-2}$ Nester mit mehr als 10 Tropfen, während nach der Rutherford-Formel $1,06 \cdot 10^{-2}$ zu erwarten waren.

Die Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen der durch die grobe Abschätzung und der durch die Auszählung der Nester erhaltenen Anzahl ist natürlich zufällig; es sollte aber auch lediglich geprüft werden, ob eine so ungewöhnlich große

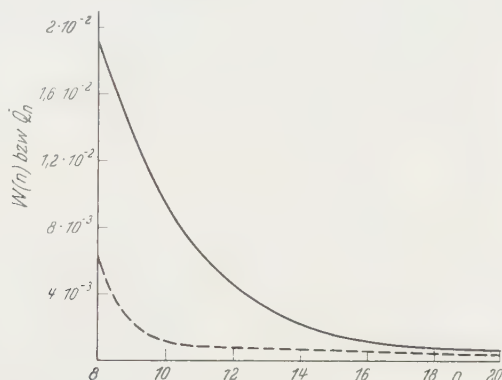


Fig. 5. Vergleich der Wahrscheinlichkeit, daß n Ionenpaare gebildet werden (ausgezogene Kurve) mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß stattfindet, bei dem insgesamt n Ionenpaare entstehen (gestrichelte Kurve). Die Wahrscheinlichkeiten sind auf 1 mm Spurlänge bezogen

Abweichung von der Rutherford-Formel, wie sie sich in diesem Fall herausgestellt hatte, der Größenordnung nach überhaupt durch Energieverlustschwankungen erklärt werden könne.

Es sei noch bemerkt, daß die von der Fragestellung her nahegelegte Anwendung der von BLUNCK und LEISEGANG verbesserten Landauschen Theorie der Energieverlustschwankungen nicht möglich war, da die hier betrachteten Schichtdicken außerhalb des Gültigkeitsbereiches dieser Theorie liegen. Man könnte sogar daran denken, die Energieverlustverteilung in dünnen Schichten nach den oben durchgeführten Überlegungen zu berechnen: da die Q_p durch die Werte der praktischen und der primären Ionisation sowie für $v \geq 10$ durch die Rutherford-Formel verhältnismäßig gut festgelegt sind, kann eine solche Berechnung durchaus sinnvoll sein.

Aus dem Physikalischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
București

Über die beim Tempern dünner Bleischichten auftretenden Veränderungen

Von

R. GRIGOROVICI, N. CROITORU, A. DÉVÉNYI und ATH. TRUTIA

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Beim Erwärmen dünner bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs auf Glas oder Quarz aufgedampften Bleischichten durchlaufen diese ein Widerstandsminimum, das einer zusammenhängenden, kristallisierten Metallschicht entspricht, um sodann bei höheren Temperaturen in eine aus getrennten Halbkugeln bestehende Schicht unendlichen Widerstandes überzugehen. Es wird nachgewiesen, daß die Massendicke von Schichten über 100 Å aus dem Mindestwiderstand, jene von Schichten bis zu 12 Å hinab durch Ausmessen des elektronenoptischen Bildes der gekörnten Schicht bestimmt werden kann.

Einleitung

Dünne, bei genügend niedriger Temperatur auf eine Glas- oder Quarzunterlage aufgedampfte Metallschichten haben eine Struktur, die oft als amorph bezeichnet wird und die sich eigentlich durch eine ungeordnete Lage der Atome sowie durch eine geringere Dichte als im kristallisierten Zustand auszeichnet¹. Aus Gründen, die nicht vollkommen geklärt sind, haben derartige Schichten vieler Metalle (mit Ausnahme der Alkalimetalle) einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes.

Werden diese Schichten langsam erwärmt, so tritt nicht nur eine umkehrbare, sondern auch eine teilweise nicht umkehrbare Widerstandsverminderung ein. Schließlich wird ein Zustand erreicht, der metallische Leitfähigkeit, d.h. einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aufweist.

Nach Durchlaufen dieses Zustandes beginnt bei weiterer Temperaturerhöhung ein neuerliches nicht umkehrbares Anwachsen des Widerstandes. Dabei tritt nachgewiesenermaßen eine Körnung der dünnen Schicht auf. Die Schicht wird durchsichtiger und im Licht- oder Elektronenmikroskop zeigt sich eine nicht zusammenhängende Struktur. Bei genügend langer Dauer der Temperung und genügend hoher Temperatur,

¹ MAYER, H.: Physik dünner Schichten II, S. 92. Stuttgart 1955.

die jedoch die Schmelztemperatur des massiven Metalls nicht zu überschreiten braucht, bekommen die Körner einen kreisförmigen Querschnitt². Diese Körner haben ein vollkommen ausgebildetes Gitter.

Alle beschriebenen Erscheinungen wurden in letzter Zeit bei mehreren niedrig schmelzenden Metallen, darunter auch am Blei³ beobachtet.

Vorliegende Arbeit versucht all diese Erscheinungen zunächst im Falle des Bleis in einen klaren Zusammenhang zu bringen. Daraus wird sich, wie ersichtlich sein wird, die Möglichkeit ergeben, die pro Flächeneinheit aufgedampfte Masse nur wenige Atomlagen dicker Schichten zu messen.

Die Versuchsanordnung

Das Aufdampfen der dünnen Bleischichten, die Messung ihres Widerstandes sowie ihre Temperung wurde in einem Versuchsrohr aus Mo-Glas mit Schliffen (Fig. 1) durchgeführt. Das Vakuumaggregat, an welches das Rohr angeschlossen war, bestand aus einer metallischen Öldiffusionspumpe (Sauggeschwindigkeit 100 Liter/sec bei 10^{-5} Torr) und zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen. Der Druck wurde mittels Pirani- und Ionisationsmanometer gemessen.

Der untere Teil des Rohres enthielt den Atomstrahllofen, der aus einer Quarz-Phiole bestand, die in eine konische Spirale aus W-Draht ($\varnothing 0,3$ mm) eingeführt war.

Die Bleischicht wurde auf den ebenen, feuerpolierten Boden eines mit flüssigem N_2 gekühlten Glaträgers aufgedampft. Der Boden war mit zwei eingebrannten Pt-Elektroden (s. Teilansicht A) versehen. Der Widerstand der zwischen den Elektroden liegenden dünnen Bleischicht wurde mit Hilfe eines elektronischen Ohmmeters bestimmt.

Vor jeder Messung wurde der Träger mit chemisch reiner, konzentrierter NO_3H gewaschen, mit Kreidepulver poliert und mit destilliertem

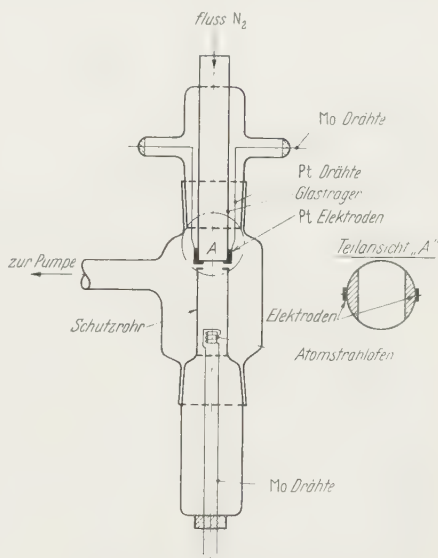


Fig. 1. Versuchsrohr zum Aufdampfen und Tempern dünner Bleischichten

² Siehe z.B. die vor kurzem erschienene Arbeit von K.-J. HANSZEN, Z. Physik **150**, 527 (1958) über Silberschichten.

³ CIOARĂSCU, F., M. NACHMAN u. M. ONCESCU: Rev. de phys. **2**, 59 (1957).

Wasser abgespült. Ein Schutzrohr verhinderte die Bedeckung der Seitenwände des Glasträgers mit Blei. Vor dem Aufdampfen wurde der Träger mittels eines kleinen Ofens etwa 4 Std lang bei 300° C entgast. Sodann wurde der flüssige Stickstoff in den Träger eingeführt.

Die Temperatur der Auffangfläche wurde folgendermaßen bestimmt. Ein von außen in den Träger eingeführtes Thermoelement berührte mit seiner Spitze die innere Fläche des Trägers. Der Unterschied zwischen Außen- und Innenfläche (Dicke des Trägers 2 mm) betrug 65° C bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, wie in einer gesonderten Messung festgestellt wurde.

Die Aufdampfgeschwindigkeit lag zwischen 20 und 180 Å/min. Bei dem im Versuchsrohr während der Verdampfung herrschenden Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr entspricht dem niedrigsten Wert der Aufdampfgeschwindigkeit etwa der gleichzeitige Aufprall eines Metallatoms und eines Gasatoms.

Um die elektronenmikroskopische Untersuchung der Bleischichten zu ermöglichen, wurden auf den Boden des Glasträgers je zwei kreisrunde Drahtnetze (\varnothing 2 mm) aus Phosphor-Bronze (169 Maschen pro mm²) mittels Aquadag befestigt. Diese dienten ihrerseits Quarzfolien von 300 bis 500 Å Dicke, welche durch Verdampfung im Vakuum erhalten worden waren, als Unterlage. Wir wählten diese Art Träger, da einerseits, wie in Vorversuchen festgestellt wurde, das elektrische Verhalten von Bleischichten auf Glas- und Quarzunterlagen keine merklichen Unterschiede aufweist, andererseits Quarzfolien unter dem Einfluß des Elektronenaufpralls im Elektronenmikroskop äußerst kleine Veränderungen erleiden⁴ und zugleich thermisch und mechanisch widerstandsfähig sind.

Änderung des elektrischen Widerstandes durch Temperaturerhöhung

Der Verlauf des elektrischen Widerstandes von Bleischichten verschiedener Dicke während der Temperaturerhöhung von -130° C bis +270° C ist aus Fig. 2 und 3 zu entnehmen. Er hat den in der Einleitung beschriebenen Gang; die Dauer der Temperaturerhöhung bis auf 0° C belief sich auf 10 bis 20 min.

Wie aus Fig. 2 folgt, gibt es Schichten gleichen Anfangswiderstandes R_a , die verschiedene Minimalwiderstände R_m aufweisen. Fig. 3 zeigt hingegen Schichten verschiedenen Anfangswiderstandes, die etwa denselben Minimalwiderstand erreichen.

Im allgemeinen konnten wir feststellen, daß dieses verschiedene Verhalten durch Unterschiede in der Verdampfungs geschwindigkeit des Bleis bedingt war. Das Verhältnis R_a/R_m nahm mit dem Anwachsen der Verdampfungs geschwindigkeit ab.

⁴ BRADFORD, E. B., and I. W. VANDERHOFF: J. Appl. Phys. 26, 864 (1955).

Wir versuchten nun festzustellen, welcher der beiden Widerstände, R_a oder R_m , für die Schichtdicke bezeichnend ist.

Definiert man die Schichtdicke (Massendicke) d durch Gleichung

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho} \quad (1)$$

(m = Masse, F = Fläche, ρ = Dichte des massiven Metalls), so kann diese direkt mit einer mikroanalytischen Methode bestimmt werden. Wir wählten dazu die spektralphotometrische Bestimmung des Bleis in der Hochfrequenzfackelentladung nach einem anderseitig beschriebenen Verfahren⁵. Einige Vervollkommnungen an der Apparatur erlaubten

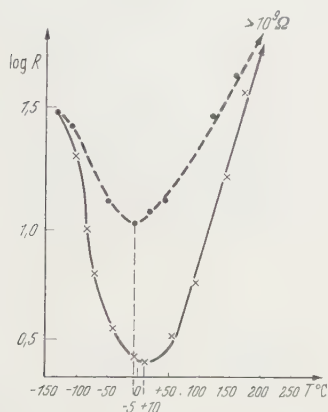


Fig. 2. Änderung des elektrischen Widerstandes zweier verschieden dicker Bleischichten gleichen Anfangswiderstandes ($R_a = 30 \Omega$) mit der Temperatur. Ausgezogene Kurve, Massendicke $d = 441 \text{ \AA}$, Minimalwiderstand $R_m = 2,98 \Omega$ erreicht bei der Temperatur $T_m = +10^\circ \text{C}$, Aufdampfgeschwindigkeit $u = 21 \text{ \AA/min}$. Gestrichelte Kurve, $d = 140 \text{ \AA}$, $R_m = 11 \Omega$, $T_m = -5^\circ \text{C}$, $u = 105 \text{ \AA/min}$

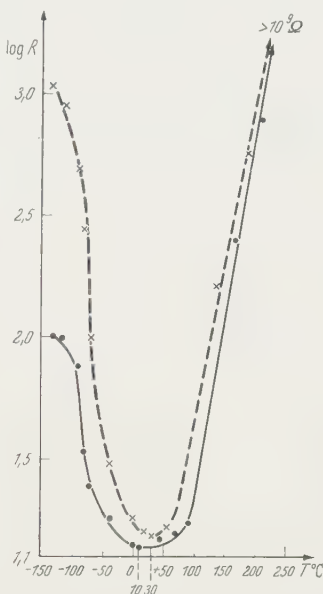


Fig. 3. Änderung des elektrischen Widerstandes zweier etwa gleich dicker Bleischichten ($d = 135 \text{ \AA}$ bzw. $d = 127 \text{ \AA}$) verschiedenen Anfangswiderstandes mit der Temperatur. Ausgezogene Kurve, Anfangswiderstand $R_a = 1 \cdot 10^2 \Omega$, Minimalwiderstand $R_m = 14 \Omega$, erreicht bei der Temperatur $T_m = +10^\circ \text{C}$, Aufdampfgeschwindigkeit $u = 67,5 \text{ \AA/min}$. Gestrichelte Kurve, $R_a = 1,15 \cdot 10^3 \Omega$, $R_m = 15 \Omega$, $T_m = +30^\circ \text{C}$, $u = 27,4 \text{ \AA/min}$

uns noch Mengen von 6γ Blei mit 5% Genauigkeit zu bestimmen; dies entspricht einer Mindestschichtdicke von etwa 100 \AA .

Andererseits hängt die elektrische Leitfähigkeit σ dünner Metallschichten von ihrer Dicke ab, und zwar ist diese Abhängigkeit durch das Verhältnis d/l bestimmt (d = Schichtdicke, l = freie Elektronenweglänge

⁵ BĂDĂRĂU, E., M. GIURGEA, GH. GIURGEA u. ATH. TRUTIA: Colloq. Spectroscop. Internat. VI (Amsterdam, 1956), S. 441, London.

im Metall bei der betreffenden Temperatur). Nach FUCHS⁶ ist

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3}{8} \frac{l}{d} \left(1 - e^{-\frac{d}{l}} \right) + \frac{3}{4} \frac{d}{l} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{d^2}{l^2} \right) \cdot B \left(\frac{d}{l} \right) - \left[\frac{5}{8} + \frac{1}{16} \left(\frac{d}{l} - \frac{d^2}{l^2} \right) \right] e^{-\frac{d}{l}}, \quad (2)$$

worin σ_{∞} die Leitfähigkeit des massiven Metalls bedeutet und

$$B \left(\frac{d}{l} \right) = \int_{d/l}^{\infty} \frac{e^{-s}}{s} ds$$

ist.

Wir berechneten nun einerseits nach (2) die Schichtdicke d_r aus dem Mindestwiderstand R_m unter der Annahme, daß es sich dabei um eine dünne, zusammenhängende Metallschicht mit voll ausgebildetem Gitter

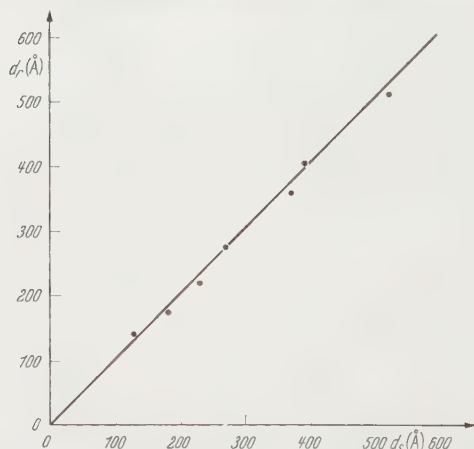


Fig. 4. Zusammenhang zwischen der aus dem Minimalwiderstand berechneten Schichtdicke d_r und der spektralphotometrisch bestimmten Masserdicke d_s dünner Bleischichten

und normaler Dichte handelt. Dabei wurde die genaue Formel (2) benützt und keine der nur bedingt geltenden Näherungsformeln. Die freie Elektronenweglänge bei -196°C wurde aus der Sommerfeldschen Gleichung

$$\sigma_{\infty} = \frac{N e^2 l_0}{m v_0}$$

nach den Zahlenwerten von FRÖHLICH⁷ zu $l_0 = 480 \text{ Å}$ berechnet; es wurde sodann auf die dem Mindestwert des Widerstandes entsprechende Temperatur umgerechnet.

Andererseits wurde das ganze auf die durch das Schutzrohr (Fig. 1) freigelassene Fläche aufgedampfte Blei in NO_3H p.a. gelöst und spektralphotometrisch bestimmt. Daraus wurde die Massenschichtdicke d_s berechnet. Die in mehreren Meßreihen für verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten und Schichtdicken erhaltenen Wertepaare sind in Fig. 4 eingetragen.

Wie ersichtlich, liegen die Meßpunkte ziemlich eng um die theoretische Gerade $d_r = d_s$. Die Meßfehler, mit denen sowohl die spektralanalytisch als auch die elektrisch gemessene Schichtdicke behaftet sind,

⁶ FUCHS, K.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 100 (1938).

⁷ FRÖHLICH, Z. B.: Elektronentheorie der Metalle, S. 221. Berlin 1936.

schätzen wir auf etwa 5%. Die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden $d_r = d_s$ überschreiten nirgends diesen Fehler. Eine genauere Fehlerrechnung zeigt, daß diese Gerade auch statistisch innerhalb der wahrscheinlichen Fehler liegt.

Aus diesem Teil unserer Versuche muß man somit schließen, daß bei Schichten über 100 Å Dicke und bei genügend langsam verlaufendem Temperaturanstieg das Metallgitter des Bleis beim Erreichen des Mindestwiderstandes voll ausgebildet ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß beim Erreichen dieses Zustandes die Schichten die Regel von MATTHIESSEN befolgen, soweit dies durch eine Abkühlung der Schicht bis auf -130°C feststellbar war.

Bis zu welcher Erwärmungsgeschwindigkeit diese Folgerung noch gilt, konnten wir nicht feststellen, da eine schneller vorgenommene Erwärmung der Unterlage unsere Apparatur gefährdete. Inwieweit dieses Ergebnis auch für andere Metalle gilt, bleibt eine offene Frage.

Jedenfalls ist der Übergang vom ungeordneten zum im Gitter streng geordneten Zustand nur durch eine gewisse Beweglichkeit der Atome zu verstehen, die durch ihre erhöhte thermische Energie zustande kommt. Diese Energie reicht beim Erreichen des Minimalwiderstandes eben dazu aus, um die Atome die ihnen im Gitter zukommenden Lagen einnehmen zu lassen, ohne daß jedoch größere Umstellungen der Gitterelemente als solche in merklichem Maße vorkommen könnten.

Dazu ist noch zu bemerken, daß höchstwahrscheinlich die mit größerer Verdampfungsgeschwindigkeit erhaltenen ungeordneten Bleischichten merklich dichter gepackt sind, da sie bei gleicher Massendicke leitfähiger sind als die mit kleinen Geschwindigkeiten erhaltenen. Deshalb wird bei den ersteren der Mindestwiderstand schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht, da ja zur Ausbildung des Gitters kleinere Umstellungen der Atome notwendig sind als bei den loser gepackten letzteren Schichten (Fig. 2 und 3).

Die Struktur dünner körniger Bleischichten

Wird die Temperatur der den Mindestwiderstand aufweisenden Schichten weiter erhöht, so wächst der Widerstand nicht umkehrbar an und wird schließlich unendlich groß. Das mikroskopische Bild zeigt dabei zuerst das Auftreten von Rissen, die die Schicht schrittweise in kleine voneinander getrennte Gebiete aufteilen (Fig. 5 a—c). Nachdem der Zustand unendlichen Widerstandes erreicht ist, gehen in der Schicht mit der Zeit weitere Veränderungen vor. Die Entwicklung verläuft um so schneller, je höher die Temperatur ist; doch ist der Endzustand von der Temperatur unabhängig, wenn diese nur genügend hoch liegt, um in absehbarer Zeit eine merkliche Veränderung zuzulassen. Der

Endzustand (Fig. 5d) entspricht den schon erwähnten Körnern mit kreisförmigem Querschnitt. Dieses Verhalten wurde auch für andere Metallschichten beschrieben.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die beobachtete Zusammenziehung der anfangs durch Risse abgetrennten Gebiete infolge von Kapillarkräften erfolgt. Diese machen sich bei voluminösen festen Körpern

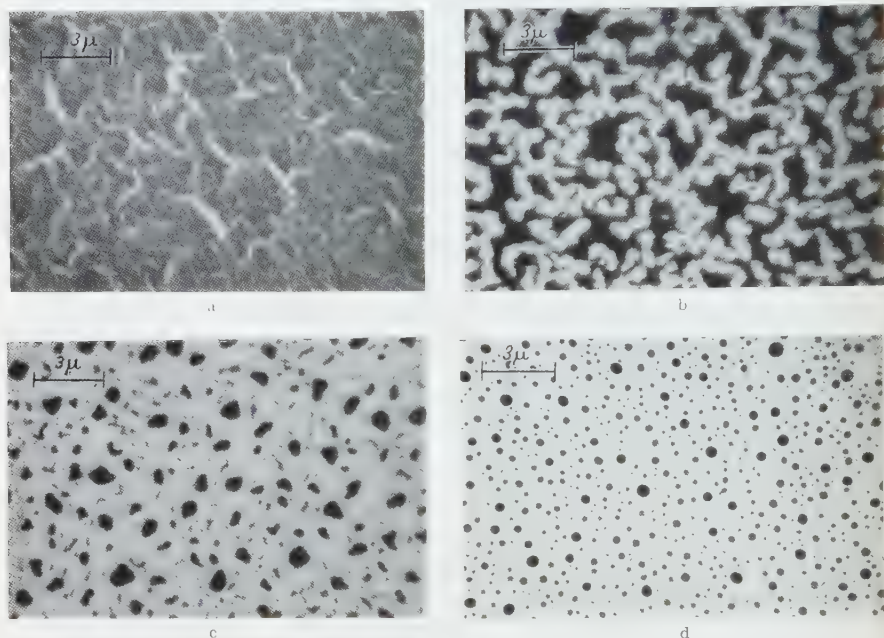


Fig. 5a–d. Elektronenoptische Abbildungen zu der durch Tempern hervorgerufenen fortschreitenden Körnung dünner Bleischichten. a Zerklüftete Schicht; b und c unregelmäßig gekörnte Schichten; d Schicht mit Körnern kreisförmigen Querschnittes

unterhalb des Schmelzpunktes kaum bemerkbar, doch ist ihre Wirkung bei so kleinen Gebilden, wie sie bei der Körnung dünner Schichten entstehen, unter dem Namen der Schmelzpunkterniedrigung kleiner Tröpfchen bekannt⁸. Dazu trägt die mit der Temperatur anwachsende Beweglichkeit der Atome wesentlich bei. Diese kann bei genügend hoher Temperatur und großen Zeitspannen zu Verlagerungen der Gitterelemente führen.

Die äußere Form eines Kornes muß schließlich jener eines auf einer Fläche aufliegenden Tropfens entsprechen. Wie bekannt, handelt es sich dabei um eine sphärische Kalotte, deren Randwinkel ϑ (Fig. 6) durch

⁸ MAYER, H.: Physik dünner Schichten II, S. 22. Stuttgart 1955.

die drei Oberflächenspannungen α_{MU} , α_{UV} , α_{MV} (M = Metall, V = Vakuum, U = Unterlage) nach Gleichung

$$\alpha_{MV} \cos \vartheta = \alpha_{UV} - \alpha_{MU} \quad (3)$$

bestimmt ist. ϑ ist somit eine eventuell von der Temperatur abhängige Materialkonstante. Bei gleicher Temperatur müssen alle Körner, ob groß oder klein, denselben Randwinkel aufweisen.

Der Rauminhalt V eines Kornes folgt somit bei bekanntem ϑ direkt aus seinem größten scheinbaren Durchmesser a . Er ist durch Formel

$$V = \frac{1}{3} \pi a^3 \frac{(1 - \cos \vartheta)^2 (2 + \cos \vartheta)}{\sin^3 \vartheta} \quad (4)$$

gegeben. Sind unsere Annahmen richtig und ist ϑ bekannt, so kann die Dicke der anfangs ungekörnten Schicht durch Ausmessung des elektronenmikroskopischen Bildes der nachträglich bis zum Endzustand gekörnten Schicht erhalten werden.

Um unsere Annahme zu prüfen gingen wir folgendermaßen vor⁹:

Da die Quarzunterlagen nicht eben waren und sich der Beschattungswinkel α längs der Oberfläche des Präparates merklich änderte, wurde über die gekörnte Bleischicht eine kleine Menge einer etwa monodispersen Gummigut-Suspension gebracht. Die auf der Quarzunterlage aufliegenden Gummigut-Kugeln wurden dann zugleich mit den Bleikörnern beschattet. Sie waren auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen* teils durch ihre Größe, teils durch ihre im Vergleich zu benachbarten gleich großen Bleikörnern bedeutend längere Schatten leicht zu erkennen. In Fig. 7 sind z.B. 1, 2, 3 Gummigut-Kugeln, I, II, III benachbarte Bleikalotten.

* Die meisten Aufnahmen wurden mit einem Instrument von Tesla, Type B. S. 241 (Auflösungsvermögen 70 Å) erhalten. Feinkörnige Schichten wurden mit einem RFT Mikroskop, Type FEM 2-2 (Auflösungsvermögen 20 Å) aufgenommen.

⁹ GRIGOROVICI, R., N. CROITORU u. A. DÉVÉNYI: Studii si Cercet. Fizica 9, Nr. 4 (1958) (im Druck).

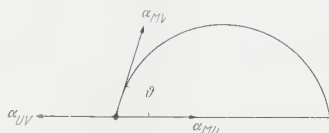


Fig. 6. Metalltropfen auf fester Unterlage im Vakuum. α_{UV} , α_{MV} , α_{MU} , Oberflächenspannungen zwischen Unterlage und Vakuum, Metall und Unterlage bzw. Metall und Vakuum. ϑ Randwinkel

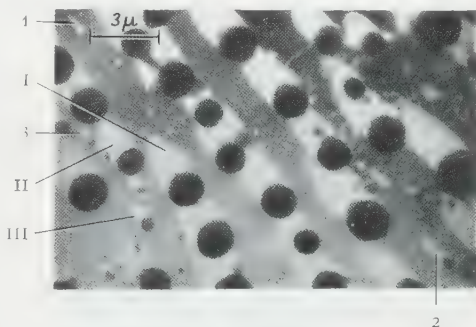


Fig. 7. Elektronenoptische Abbildung zur Bestimmung des Randwinkels von Bleikörnern. 1, 2, 3 ... Gummigutkugeln; I, II, III ... Bleikörner. Präparat auf Quarzunterlage, mit Gold unter $46^\circ 30'$ beschattet

Durchmesser a_0 und Schattenlänge l_0 einer auf einer Ebene aufliegenden Kugel sind mit dem Beschattungswinkel α durch Formel

$$\frac{a_0}{l_0} = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \quad (5)$$

verbunden. Derart konnte für ein gewisses enges Gebiet α aus der Aufnahme bestimmt werden. In Fig. 7 beträgt α $16^\circ 30' \pm 10'$.

Für benachbarte Bleikörner ist somit α bekannt und es läßt sich nun leicht für sphärische Kalotten, deren Bild einen Durchmesser a und eine

Schattenlänge l aufweist, der Randwinkel ϑ aus Formel

$$\left. \begin{aligned} l \sin \alpha + a \cos \alpha \operatorname{ctg} \vartheta \\ = \frac{a}{\sin \vartheta} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

berechnen.

Die Ergebnisse, die Fig. 7 entsprechen, sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Mittelwert von 10 Messungen beträgt $\vartheta = 85^\circ$ und nähert sich somit merklich $\pi/2$, ohne daß je ein einzelner Meßwert 90° überschritten hätte. Es handelt sich

also beinahe um Halbkugeln. Dies ist auch auf Fig. 8 ersichtlich, wo am Rande einer durch Elektronenaufprall aufgerollten Quarzunterlage die halbkugeligen Bleikörner im Profil erscheinen.

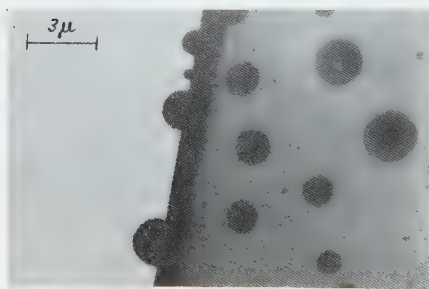


Fig. 8. Elektronenoptische Abbildung einiger am Rand einer aufgerollten Quarzunterlage aufliegenden Bleikörner

Der physikalische Inhalt dieser Feststellung ist wohl folgender: nach Formel (3) muß $\alpha_{MV} \gg \alpha_{UV} - \alpha_{MU}$ sein, d. h. die Bleikörner haften äußerst

schwach an der Quarzunterlage. Es scheint uns wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse auch für andere Metalle auf Glas- oder Quarzunterlagen gelten müssen.

Wie dem auch sei, kann man nun in Formel (4) mit $\vartheta = 85^\circ$ eingehen und erhält somit durch Ausmessung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der gekörnten Schicht ihren Rauminhalt pro Flächeneinheit und nach Einsetzen der Dichte des massiven Metalls die Massenschichtdicke d_k der noch ungekörnten Schicht. Letztere folgt andererseits aus der Messung des Mindestwiderstandes (d_r) oder aus der spektralanalytischen Bestimmung der Bleimenge (d_s). Fig. 9 stellt d_k als Funktion von d_r

bzw. d_s dar. Die unter 45° geneigte Gerade entspricht unserer Annahme. Die Meßpunkte liegen ziemlich eng verteilt um diese Gerade. Die wichtigste Fehlerquelle ist zweifellos in statistischen Schwankungen zu suchen. Die Zahl der ausgemessenen Körner belief sich auf 80 bis 150. Auch in diesem Falle zeigte eine genaue Fehlerrechnung, daß die theoretische Gerade statistisch innerhalb der wahrscheinlichen Fehler liegt, wenn man sich auf Schichtdicken über 100 \AA beschränkt.

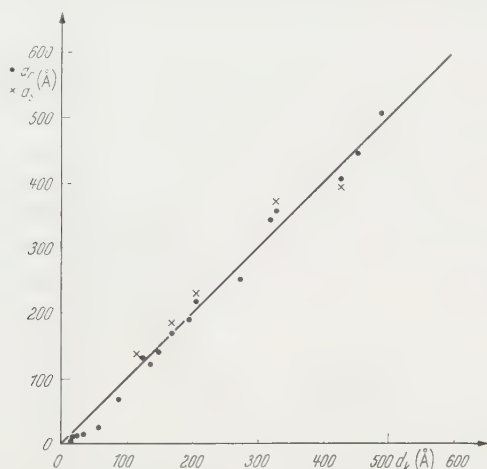


Fig. 9. Zusammenhang zwischen den Schichtdicken dünner Bleischichten, die einerseits aus dem Minimalwiderstand (d_r) oder spektralphotometrisch (d_s), andererseits aus dem elektronenoptischen Bild der gekörnten Schicht (d_k) ermittelt wurden

Schichten unterhalb 100 \AA Dicke

Schichtdicken unterhalb 100 \AA konnten nicht mehr spektralanalytisch gemessen werden. Die elektrisch (d_r) und volummetrisch (d_k) gemessenen Schichtdicken weichen unterhalb der erwähnten Grenze immer mehr von einander ab (Fig. 10) und zwar ist immer $d_k > d_r$.

Es liegt kein Grund vor die volummetrischen Messungen anzuzweifeln, da das Auflösungsvermögen der von uns verwendeten Elektronenmikroskope ausreichte, um den Bilddurchmesser der Bleikörner auch bei Schichten von 12 \AA Dicke noch einwandfrei zu bestimmen.

Hingegen sind bei dünnen Schichten Abweichungen von der Formel von FUCHS zu erwarten, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Bei ungenügender Menge von Metall wird bei der Kristallisation die Schicht unzusammenhängend. Dieser Vorgang täuscht eine zu kleine Massendicke vor.

2. Dickenschwankungen durch Oberflächenrauigkeit müssen infolge der Art der funktionellen Abhängigkeit des Widerstandes von der

Schichtdicke nach Formel (2) eine zu kleine mittlere Massendicke vor-tauschen. Dies wurde schon von NOSSEK¹⁰ zur Erklärung der Abweichungen vom Gesetz von FUCHS bei *K*-Schichten unterhalb etwa 15 Atomlagen herangezogen.

3. Bleischichten unterhalb 100 Å Dicke zeigten in unseren Versuchen beträchtliche Abweichungen von der Matthiessenschen Regel. Es handelt sich somit um Gitter mit Fehlerstellen. Diese können entweder durch

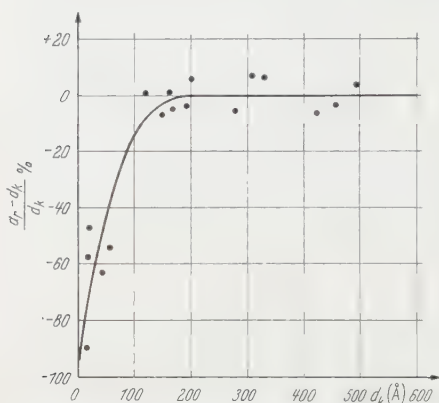


Fig. 10. Relative Abweichung zwischen der aus dem Minimalwiderstand (d_r) und der aus dem elektronenoptischen Bilde (d_k) bestimmten Schichtdicken dünner Bleischichten

Fremdatome oder durch beim Durchlaufen des Mindestwiderstandes noch nicht eingetretene vollkommene Ordnung im Gitter hervorgerufen werden. In unseren Versuchen war der Restwiderstand um so kleiner, je größer die Aufdampfgeschwindigkeit war. Dies kann sowohl der engeren Packung der Metallatome in der ungeordneten Schicht, als auch einem weniger ausgeprägten Einbau von Gasatomen zugeschrieben werden. Jedenfalls rief Verschlechterung des Vakuums oder eine Verlängerung der Zeitspanne zwischen der Entgasung der Unterlage und dem

Aufdampfen der Schicht nicht nur große Abweichung von der Regel von MATTHIESSEN (manchmal sogar $\alpha < 0!$), sondern auch einen unregelmäßigen Verlauf der $R(T)$ -Kurve hervor, wie er z.B. in den Versuchen von FOSTER¹¹ vorkommt.

Schlußfolgerungen

Das Ergebnis unserer vergleichenden Messungen von Massendicken an gekörnten und ungekörnten Bleischichten zeigen folgendes:

1. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur von -130°C an bleibt die bei dieser Temperatur aufgedampfte Schicht zunächst zusammenhängend und erreicht die Struktur des massiven Metalls. Die Leitfähigkeit dieser Schicht wird bis zu 100 Å Massendicke hinab durch die Formel von FUCHS richtig beschrieben. Dieser Zustand wird um so eher erreicht, je dichter die Packung des anfangs amorphen Metalls, d.h. je höher die Verdampfungsgeschwindigkeit war.

¹⁰ NOSSEK, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955).

¹¹ FOSTER, M. G.: Phys. Rev. **57**, 42 (1940).

2. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis unter den Schmelzpunkt zerreißt die Schicht und es bildet sich mit der Zeit eine aus Halbkugeln bestehende körnige Struktur aus.

Es folgen aus diesen Feststellungen zwei Möglichkeiten die Massendicke von dünnen Blei- und wahrscheinlich auch anderen Metallschichten zu bestimmen und zwar:

1. aus dem Mindestwiderstand mit Hilfe der Formel von FUCHS bis zu 100 Å hinab;

2. aus der Ausmessung der Körner im elektronenmikroskopischen Bild bis zu wenigen Atomlagen hinab.

Weitere Versuche werden uns zeigen, inwiefern diese Schlußfolgerungen auch auf andere Metalle verallgemeinert werden können.

Dem Leiter des Institutes, Akad. Professor EUG. BĂDĂRĂU, sprechen wir auch an dieser Stelle für die wertvolle Hilfe und Unterstützung, die er uns während der Ausführung dieser Arbeit gewährte, unseren innigsten Dank aus. Ferner sind wir unseren Kollegen F. CIORĂSCU, M. NACHMAN und M. ONCESCU vom Atomphysikalischen Institut der Akademie für vielseitige Hilfe und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

From the Scripps Institution of Oceanography, University of California, La Jolla, Calif.

Increase of C^{14} in the Atmosphere from Artificial Sources Measured in a California Tree

By

GEORGE S. BIEN and H.E. SUESS

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 7. November 1958)

An increase in atmospheric C^{14} from neutrons produced in atomic bomb testing was anticipated by WILLARD F. LIBBY in 1956¹. Such increase has now been observed by a number of investigators. RAFTER and FERGUSSON² have measured the specific C^{14} activity of CO_2 in surface air of New Zealand as well as of wood and ocean carbonates. They found an average increase from 1954 to 1957 of about 2.1 per cent per year. A slight indication for an increase before 1954 was present in some results obtained in the Washington Radiocarbon Laboratory of the U.S. Geological Survey³ from tree ring measurements. Similar results on different materials have been found by DE VRIES in Holland⁴ and WILLIAMS in Houston⁵. The combined results show that the artificially-produced C^{14} had by 1957 increased the C^{14} content of atmospheric CO_2 by about ten per cent and hence greatly overcompensated for the effect of the combustion of fossil fuels that since the end of nineteenth century has led to a steady decrease in the specific C^{14} activity.

It seems remarkable that the first accurate measurements available were made on material from the Southern Hemisphere. More recently MÜNNICH and VOGEL⁶ reported a large number of precise measurements on wood and seeds from Central Europe and South Africa. Because of the lack of precise work on material from North America the authors have investigated a tree from the coastal area of California. An attempt was made to obtain a sample from an area as free as possible from contamination by carbon dioxide from industrial sources. Dr. C. D. KEELING has been working for several years on the C^{13} concentration in

¹ LIBBY, W.F.: Science **123**, 657 (1956). — Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **42**, 365 (1956).

² RAFTER, R.A., and G.T. FERGUSSON: Science **126**, 557 (1957).

³ SUESS, H.E.: Science **122**, 415 (1955).

⁴ VRIES, H.L. DE: Science (in press).

⁵ Private communications.

⁶ MÜNNICH, K.O., and J.C. VOGEL: Naturwiss. (in press).

atmospheric CO_2 in forests, and this experience assisted him in selecting a location which would have negligible admixture of carbon dioxide from artificial surces or from oxidation of forest soil.

The tree supplied by Dr. KEELING was a Ponderosa Pine from the Los Padres National Forest, approximately one mile south of Cone Peak, elevation 4,000 feet, longitude $121^\circ 30'$, latitude $36^\circ 07'$. The location is about half way between San Francisco and Los Angeles and winds from the directions of these large cities are extremely rare in the area.

The tree was growing on a ridge in a group of about five trees where the prevailing wind is from the ocean. Unfortunately it was discovered after the tree was cut that it was only some twenty years old and did not date from the 19th century. Although in general 19th century wood is taken as a standard, we can assume from other measurements that the decrease in the C^{14} activity since the 19th century due to artificial fuel combustion was about two per cent in that area around 1950³. The reference level

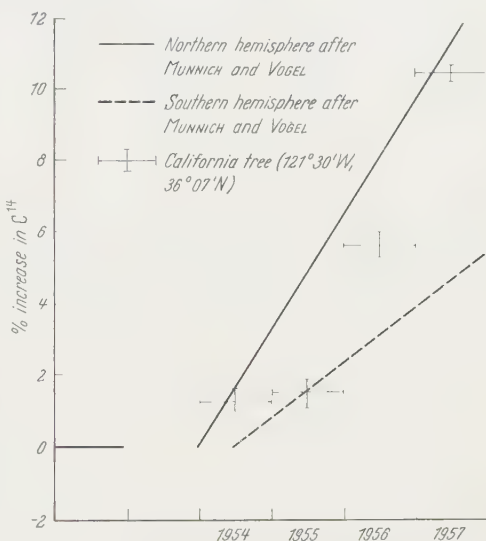


Fig. 1. Percent increase in the C^{14} concentration of terrestrial plant material since 1953

for the reported increase can therefore be assumed to be about two per cent below the C^{14} activity of 19th century wood.

In order to avoid effects from diffusion of organic material within the tree the lignite was separated from the rest of the components of the wood. This was done by chopping the wood into shavings and treating with 6N hydrochloric acid. After soaking at an elevated temperature for three days the wood disintegrated into smaller fragments which were filtered and boiled with water until acid free. This procedure should remove gums and most of the cellulose, so that only lignite remains. The procedure presumably led to some isotope fractionation, as was shown by C^{13} measurements. These measurements were carried out at the California Institute of Technology on CO_2 obtained by combustion of the acetylene used as the counting gas. Samples LJ-39 and LJ-40 were duplicate samples on wood from the inner rings of the tree. It is gratifying that the appreciable difference in the C^{14} activity of these two

samples disappeared after correction for the difference in C¹³ concentration. The last column in Table 1 gives the observed increase in C¹⁴ in percent, normalized to the same C¹³ concentration³. The measurements agree within limits of error with the estimate of MÜNNICH and

Table 1. C¹⁴ Concentrations in Ponderosa Pine Tree Collected February 24, 1958

Sample	Ring	Sample cpm	δC^{13} ± 0.02 (%)	δC^{14} (%)	$\left(\frac{1 + \delta C^{14}}{1 + 2 \delta C^{13}} - 1 \right) \cdot 100$
LJ 41	1957	10.489	+ 0.065	10.632	+ 10.49 \pm 0.2
LJ 47	1956	10.008	- 0.055	5.558	+ 5.67 \pm 0.4
LJ 46	1955	9.583	- 0.198	1.076	+ 1.48 \pm 0.4
LJ 45	1954	9.584	- 0.083	1.086	+ 1.25 \pm 0.4
LJ 39	1940-1945	9.178	- 1.727	- 3.301	+ 0.15 \pm 0.3
LJ 40	1940-1945	9.399	- 0.361	- 0.872	- 0.15 \pm 0.3
Sandard from LJ 39 & 40		9.481			$\equiv 0$

VOGEL. However, there seems to be some indication that the assumption of an increase linear with time is not a good approximation and that the increase from 1956 to 1957 was considerably larger than that from 1954 to 1955. No further conclusions can be drawn until more measurements have been carried out.

This paper represents results of research carried out by the University of California under contract with the U.S. Atomic Energy Commission.

We appreciate the help of Ranger Campbell of the U.S. Forestry Service at King City in securing the investigated tree sample. Thanks are due to Dr. S. EPSTEIN and Mrs. IRENE VIDZUINAS for the mass spectroscopic C¹³ determinations. We also wish to thank Drs. MÜNNICH and VOGEL for sending us their manuscript prior to its publication.

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Hyperfeinstruktur von $^{83}_{36}\text{Kr}$

Von

F. BAYER-HELMS*

(Eingegangen am 24. November 1958)

Mit angereichertem Isotop ^{83}Kr werden bereits bekannte Term aufspaltungen bestätigt und die Hyperfeinstrukturen einiger $3p$ -Terme neu bestimmt. Die Aufspaltungsfaktoren der Elektronen werden mit Hilfe der Theorie der mittleren Kopplung berechnet.

1. Frühere Untersuchungen

Die Hyperfeinstrukturen (Hfs) von Kryptonlinien wurden von KOPFERMANN und WIETH-KNUDSEN¹ an natürlichem Isotopengemisch untersucht und dem einzigen stabilen Isotop mit ungerader Massenzahl ^{83}Kr zugeschrieben. KORSCHING^{2,3} bestätigte durch Messung von Intensitätsverhältnissen den Wert des Kernspins von $I=9/2$ und bestimmte das Quadrupolmoment aus der Hfs des Termes $1s_2$. KOCH und RASMUSSEN⁴ erhielten mit massenspektrometrisch angereichertem ^{83}Kr dieselben Ergebnisse.

2. Durchführung der Messungen

In der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wurden in einer Trennrohranlage die Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr getrennt⁵. Dabei konnte auch eine Probe mit angereichertem ^{83}Kr erhalten und zur Untersuchung der Hfs dieses Isotopes verwendet werden. Das Kryptongas, das zur Füllung einiger Lampen mit Glühelektroden⁶ diente, hatte die Zusammensetzung $^{82}\text{Kr}:^{83}\text{Kr}:^{84}\text{Kr} = 23:45,8:31,2$. Um die Linienverbreiterung herabzusetzen, wurden die Lampen in unterkühlter flüssiger Luft von etwa 58°K mit 50 mA Gleichstrom betrieben. Ein Fabry-Perot-Etalon mit hohem Auflösungsvermögen befand sich zwischen Kollimator und Prismensatz eines Universal-Spektrographen der Firma Steinheil. Der Abstand der Interferenzringe aufeinanderfolgender Ordnungen betrug etwa 1 mm auf der Photoplatte; 5 bis 7 Ordnungen wurden photometriert und ausgewertet.

* Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

¹ KOPFERMANN, H., u. N. WIETH-KNUDSEN: Z. Physik **85**, 353 (1933).

² KORSCHING, H.: Z. Physik **109**, 349 (1938).

³ SCHÜLER, H., J. ROIG u. H. KORSCHING: Z. Physik **111**, 165 (1938).

⁴ KOCH, J., u. E. RASMUSSEN: Phys. Rev. **76**, 1417 (1949).

⁵ ENGELHARD, E.: P. V. Com. int. Poids Més. (2) **26** B, M 51 (1958).

⁶ ENGELHARD, E.: P. V. Com. int. Poids Més. (2) **23** A, 165 (1953).

Die Intensität der „Hauptkomponente“, gebildet aus den nicht aufgespaltenen Linien der Isotope ^{82}Kr und ^{84}Kr , ist infolge der Anreicherung des Isotops ^{83}Kr nur etwa zehnmal größer als die Intensität beobachtbarer Hfs-Linienkomponenten. Weil

Tabelle 1. *Untersuchte Kryptonlinien*

Wellenlänge in Å	Klassifikation? in der Bezeichnung nach PASCHEN, J-Werte in Klammern gesetzt
4263,3	$1s_2(1) - 5p_5(0)$
4283,0	$1s_3(2) - 3p_7(1)$
4286,5	$1s_3(0) - 3p_3(1)$
4300,5	$1s_3(0) - 3p_4(1)$
4351,4	$1s_2(1) - 3p_1(0)$
4376,1	$1s_4(1) - 3p_5(0)$
4400,0	$1s_2(1) - 3p_2(2)$
4410,4	$1s_2(1) - 3p_3(1)$
4425,2	$1s_2(1) - 3p_4(1)$
4463,7	$1s_4(1) - 3p_7(1)$
5570,3	$1s_5(2) - 2p_3(1)$
5580,4	$1s_2(1) - 3p_5(0)$
5649,6	$1s_3(0) - 3p_{10}(1)$
5866,7	$1s_2(1) - 3p_{10}(1)$
5870,9	$1s_4(1) - 2p_2(2)$
6012,1	$2p_{10}(1) - 5d_3(2)$ $2p_6(2) - 5s_5(2)$
6082,9	$2p_{10}(1) - 5d_6(0)$

nicht deutlich voneinander getrennte Komponenten systematisch zu eng liegend gemessen werden und die Hauptkomponenten wegen ihrer breiteren Spitzen in den Registrierkurven des Photometers weniger genau markiert werden können, wurden nur die Abstände zwischen deutlich isolierten Hfs-Linienkomponenten zur Auswertung benutzt. Die Schwerpunkte der Hfs-Linienmultipletts fallen stets innerhalb der Meßunsicherheit mit den Hauptkomponenten zusammen. Die Strukturen der in Tabelle 1 zusammengestellten Kryptonlinien wurden bei jeweils drei verschiedenen Gangunterschieden zwischen 24 und 100 mm aufgenommen.

3. Ergebnisse

Der Term $1s_2(1)$ kommt kombiniert mit anderen aufgespaltenen Termen häufig vor und eignet sich am besten zur Berechnung des Quadrupolmoments. Seine Aufspaltung wurde deshalb an den Linien 5580, 4351 und 4263 erneut bestimmt; in den ersten beiden Fällen konnten die

Tabelle 2. *Aufspaltung des Terms $1s_2(1)$*

	KORSCHING ²		KOCH und RASMUSSEN ⁴	
Gesamtaufspaltung $\Delta\nu$	-246,1	$\pm 1,0$	-246,0 aus 7685, 8281	
Abstand der Hfs-Terme:				
$F = 7/2 - F = 9/2$	108,3	$\pm 0,8$	108,7*	108,6**
$F = 9/2 - F = 11/2$	137,8	$\pm 0,8$	137,3*	138,6**
Aufspaltungsfaktor A	-24,66	$\pm 0,1$		108 } aus 7685 138 }
Quadrupolkopplungs- konstante B	-0,025	$\pm 0,006$	-0,020	-0,027

* Aus 8281; ** aus 7685, 8059, 8509.

Termabstände direkt gemessen werden, im letzten nur die Gesamtaufspaltung. Die gemittelten Werte enthält Tabelle 2, in der wie auch im

⁷ MEGGERS, W. F., T. L. DE BRUIN u. C. J. HUMPHREYS: Bur. Stand. J. Res., Wash. 7, 643 (1931).

folgenden Termabstände, Aufspaltungsfaktoren und Kopplungskonstanten in Einheiten $\text{mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ angegeben sind; die Vorzeichenfestlegung von $\Delta\nu$, A und B ist dieselbe wie in Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Band I/5, Seite 2.

Die Hfs der Linien 6082, 4286, 4300 und 5649 lieferten die Gesamtaufspaltungen der Terme $2p_{10}$, $3p_3$, $3p_4$ und $3p_{10}$ (Tabelle 3). Die Linien 4410, 4425 und 5866 ergaben mit Benutzung der Aufspaltung von $1s_2$ zum Teil die Abstände benachbarter Hfs-Terme; es waren fünf, zwei bzw. nur eine Komponente deutlich getrennt. Aus den Abständen der fünf Komponenten von 4410 können die beiden Hfs-Termabstände von $3p_3$ je zweimal erhalten werden; die beiden Komponenten von 4425 ergaben

Tabelle 3. *Aufspaltung der Terme $2p_{10}$, $3p_3$, $3p_4$ und $3p_{10}$*

Term	Gesamtaufspaltung	Abstand der Hfs-Terme		
		$F = 7/2$	$F = 9/2$	$F = 9/2 - F = 11/2$
$2p_{10} (1)$	$- 45,4 \pm 0,7$	20,4		25,0
$3p_3 (1)$	$+ 72,1 \pm 0,7$	$32,4 \pm 1,5$		$39,7 \pm 1,4$
$3p_4 (1)$	$- 147,8 \pm 1,0$	$67,0 \pm 2,3$		$80,8 \pm 2,4$
$3p_{10} (1)$	$- 52,6 \pm 0,7$	23,7		28,9
für die Terme $2p_{10}$ und $3p_{10}$ nach der Intervallregel berechnet				

die Entfernung $F = 7/2 - F = 9/2$ in $3p_4$; für den Term $3p_{10}$ ließen sich wegen der unvollständigen Auflösung der Komponenten der Linie 5866 keine weiteren Aussagen machen.

In den Hfs der Linien 4400 und 5570 waren je drei, bei 5870 vier Komponenten gut getrennt. Die drei Komponenten von 4400 ergaben neben der Gesamtaufspaltung des Terms $1s_2$ den Abstand der Hfs-Terme $F = 11/2 - F = 9/2$ von $3p_2$ zu $53,8 \pm 2,9$. Hieraus folgt direkt der Aufspaltungsfaktor $A = -9,8 \pm 0,5$ für $3p_2 (2)$, da die Kopplungskonstante B in dieser Termdifferenz nicht vorkommt. Die Hfs der Linie 5570 wurde mit Benutzung der von KORSCHING² angegebenen Aufspaltung von $2p_3$ ausgewertet; es folgte für die Konstanten von $1s_5 (2)$: $A = -8,15 \pm 0,4$, $B = -0,026 \pm 0,017$. Die vier Komponenten von 5870, $1s_4 (1) - 2p_2 (2)$, ergaben unter anderem die Differenz der Gesamtaufspaltungen beider Terme zu $137,8 \pm 1,0$.

Die Linien 4376, 4283 und 4463 zeigten je zwei zum Teil nicht deutlich isolierte Komponenten, in denen 1, 2 oder 3 Hfs-Linienkomponenten überlagert sind. Danach konnten die Gesamtaufspaltungen $\Delta\nu \sim -50$ für $1s_4 (1)$, $\Delta\nu \sim -60$ für $3p_7 (1)$ und die Summe der Gesamtaufspaltungen beider Terme zu ~ -114 abgeschätzt werden.

Die Reihenfolge der Hfs-Terme und damit das Vorzeichen der Gesamtaufspaltungen und der Aufspaltungsfaktoren ergab sich stets, auch

für die zuletzt angegebenen geschätzten Werte, eindeutig aus dem Vergleich der beobachteten Schwärzungen mit den theoretischen Intensitätsverhältnissen der Hfs-Linienkomponenten.

Die Linie 6012,1 Å hatte eine Komponente, die sich aber nicht als Hfs-Linienkomponente des Atoms ^{83}Kr erwies. Durch Aufnahmen mit ^{86}Kr -Isotoplampen konnte nachgewiesen werden, daß es sich um zwei Spektrallinien a , b handelt. Das Intensitätsverhältnis $a:b$ wurde auf etwa 17:1 geschätzt, die Wellenlängen- bzw. Wellenzahldifferenzen betrugen $\lambda_a - \lambda_b = +0,0941 \pm 0,0004$ Å, $\nu_a - \nu_b = -0,260 \pm 0,001$ cm $^{-1}$. MEGGERS, DE BRUIN und HUMPHREYS⁷ hatten auch die Linie 6012,1 Å bereits doppelt klassifiziert, und zwar $2p_{10} - 5d_3$ und $2p_6 - 5s_5$. Aus dem Vergleich der von MEGGERS u. Mitarb. angegebenen geschätzten Intensitäten in den Serien $2p_{10} - nd_3$ und $2p_6 - ns_5$ folgt, daß die Klassifikation $2p_{10} - 5d_3$ der intensiveren Linie a und $2p_6 - 5s_5$ der schwächeren Linie b zuzuordnen ist.

4. Berechnung der Aufspaltungsfaktoren der Elektronen

In Tabelle 4 sind die bisher bekannten Gesamtaufspaltungen und die Aufspaltungsfaktoren A der Terme zusammengestellt. Bei der theoretischen Behandlung der Konfiguration $4p^5 5s$ in mittlerer Kopplung nach

Tabelle 4. Gesamtaufspaltungen $\Delta\nu$ und Aufspaltungsfaktoren A für $^{83}_{36}\text{Kr}$
(Berechnete Werte sind in Klammern gesetzt)

a) Konfiguration $4p^5 5s$						
Term	$\Delta\nu$			A		
$^1P_1 \ 1s_2$	- 246,1			- 24,66		
$^3P_0 \ 1s_3$	—			—		
$^3P_1 \ 1s_4$	~ -50 (— 55)			~ -5 (— 5,6) berechnet mit		
$^3P_2 \ 1s_5$	(— 160)			- 8,15		
					$a_{5s} = -12,0$	
					$a'_{1p} = -6,9$	
					$a_{4p} = -37,3$	
					$a''_{4p} = +2,2$	
b) Konfiguration $4p^5 np$ ($m=3-n$)						
Term	$m=2$			$m=3$		
	$\Delta\nu$	A		$\Delta\nu$	A	
mp_1 (0)	—	—	(—)	—	—	(—)
mp_2 (2)	- 200	- 10 ¹	(— 10,3)	—	- 9,8	(— 9,7)
mp_3 (1)	+ 74	+ 7,5 ²	(+ 7,8)	+ 72,1	+ 7,2	(+ 8,8)
mp_4 (1)	- 192	- 19,2 ²	(— 22,2)	- 147,8	- 14,8	(— 19,9)
mp_5 (0)	—	—	(—)	—	—	(—)
mp_6 (2)	—	—	(— 4,1)	—	—	(— 3,7)
mp_7 (1)	—	—	(— 4,1)	~ -60	~ -6	(— 3,7)
mp_8 (2)	—	—	(— 6,9)	—	—	(— 5,7)
mp_9 (3)	—	—	(— 4,1)	—	—	(— 3,7)
mp_{10} (1)	- 45,4	- 4,5	(— 6,9)	- 52,6	- 5,3	(— 8,0)
Berechnet für (jj)-Kopplung mit						
			$a''_{5p} = -7,0$		$a''_{6p} = -2,3$	$a''_{np} = 0$

BREIT und WILLS⁸ kommen vier Aufspaltungsfaktoren a der Elektronen vor: $a_{5s} = a(5s_{\frac{1}{2}})$, $a'_{4p} = a(4p_{\frac{3}{2}}^5)$, $a''_{4p} = a(4p_{\frac{1}{2}}^5)$ und $a'''_{4p} = a(4p_{\frac{3}{2}}^5, 4p_{\frac{1}{2}}^5)$. Dagegen sind zwei A -Faktoren gemessen, der dritte nur abgeschätzt. Werden die beiden Beziehungen zwischen den a -Faktoren —

$$\frac{a'_{4p}}{a''_{4p}} = \frac{1}{5} \frac{F_r(\frac{3}{2}, Z_i)}{F_r(\frac{1}{2}, Z_i)} = +0,184 \quad (1)$$

und $\frac{a'''_{4p}}{a''_{4p}} = -\frac{1}{16} \frac{G_r(1, Z_i)}{F_r(\frac{1}{2}, Z_i)} = -0,0577$ für $Z_i = 32$ — benutzt, so lassen sich diese aus den beiden gemessenen A -Faktoren berechnen. Es folgt $a_{5s} = -12,0$, $a'_{4p} = -6,9$, $a''_{4p} = -37,3$ und $a'''_{4p} = +2,2$. Mit diesen Werten ergibt sich für den zu $A \sim -5$ abgeschätzten Aufspaltungsfaktor des Terms $1s_4$: $A_{\text{ber}} = -5,6$. Die in der Rechnung auftretenden Kopplungskonstanten folgen aus der Feinstruktur zu $c_1 = -0,1551$, $c_2 = +0,9879$ für $^1P_1(1s_2)$ und $c_1 = +0,9879$, $c_2 = +0,1551$ für $^3P_1(1s_4)$. Der Kopplungsparameter Θ hat den Wert $\Theta = -45,9^\circ$; beim Übergang in (jj) -Kopplung würde Θ in $\Theta_0 = -54,7^\circ$ übergehen*. Es liegt also (wie allgemein in Edelgasatomen) nahezu (jj) -Kopplung vor, für die das Vektorgerüstmodell^{9,10} $a_{5s} = -11,9$, $a'_{4p} = -6,9$ und $a'''_{4p} = -37,4$ mit geringen Unterschieden zu den entsprechenden Größen bei Berücksichtigung der mittleren Kopplung ergeben würde.

Die Konfigurationen $4p^5 np$ können daher in (jj) -Kopplung behandelt werden, wobei sich eine gute Näherung an die beobachteten A -Faktoren ergibt. Eine teilweise Berücksichtigung der mittleren Kopplung, nämlich innerhalb jeder der beiden Termgruppen, die sich durch den j -Wert des $4p^5$ -Elektronenrumpfes unterscheiden, führt nicht zu einer besseren Näherung, da Störungen zu erwarten sind, die sich z. B. auch in einer Abweichung von der g -Summenregel bemerkbar machen¹¹. Tabelle 5 enthält die mit dem Vektorgerüstmodell für (jj) -Kopplung unter Verwendung von $a'_{4p} = -6,9$, $a'''_{4p} = -37,4$ und zunächst unter

* Die Darstellung der Fig. 1 bei BREIT und WILLS³ sowie die Beziehung $\text{tg } \Theta_0 = \sqrt{\frac{-l}{l+1}}$ gelten für den Fall, daß die Terme in der Reihenfolge $^3L_{l-1}$, 3L_l , $^3L_{l+1}$, 1L_l liegen oder W_0 und \tilde{a} , bzw. G_1 und ζ in der Bezeichnung nach CONDON und SHORTLEY¹² dasselbe Vorzeichen haben. Sind die Vorzeichen verschieden oder liegen die Terme wie im Falle des Krypton in der Reihenfolge $^3L_{l+1}$, 3L_l , $^3L_{l-1}$, 1L_l , dann gilt $\text{tg } \Theta_0 = -\sqrt{\frac{l+1}{l}}$ und die Kurven in der Fig. 1 sind nach links zu negativen Werten von W_0 zu ergänzen. Ferner ist die Zuordnung der c_1 , c_2 als Winkelfunktionen von $(\Theta_0 - \Theta)$ zu 3L_l und 1L_l zu vertauschen.

⁸ BREIT, G., and L. A. WILLS: Phys. Rev. **44**, 470 (1933).

⁹ GOUDSMIT, S., and R. F. BACHER: Phys. Rev. **34**, 1501 (1929).

¹⁰ KOPFERMANN, H.: Kernmomente. 1957.

¹¹ GREEN, J. B., D. W. BOWMAN and E. A. HULBURT: Phys. Rev. **58**, 1094 (1940).

Vernachlässigung der a -Faktoren des äußeren p -Elektrons berechneten Aufspaltungsfaktoren der Terme.

Tabelle 5. A -Faktoren der Terme der Konfiguration $4p^5np$ (berechnet)

$4p^5$	np	
$j = 1/2$	$j = 3/2$	$A_2 = -9,4, A_1 = +9,4$
$j = 1/2$	$j = 1/2$	$A_1 = -18,7$
$j = 3/2$	$j = 3/2$	$A_3 = A_2 = A_1 = -3,4$
$j = 3/2$	$j = 1/2$	$A_2 = -5,2, A_1 = -8,6$

Die rechte Spalte enthält die A -Faktoren der Terme mit deren J -Wert als Index, die aus den in der linken Spalte durch die beiden j -Werte charakterisierten Zuständen in (jj) -Kopplung hervorgehen.

Die Zuordnung der A -Faktoren in Tabelle 5 zu den Termen in Tabelle 4 (Teil b), letzte Spalte) geschieht unter Berücksichtigung der energetischen Reihenfolge der Zustände in (jj) -Kopplung¹², aus denen die Terme hervorgehen, wobei keine Überschneidungen von Termen mit gleichem J auftreten. Beide Tabellen sind nach abnehmenden Energien geordnet. Zur Berücksichtigung der a -Faktoren a_{5p} und a_{6p} des äußeren Elektrons kann nach den Formeln von GOUDSMIT¹³ die Beziehung $a_{5p} = \left(\frac{n_a(5)}{n_a(6)} \right)^3$ mit den effektiven Hauptquantenzahlen n_a benutzt werden. Die gemittelten Zahlen $n_a(5) = 2,331$ und $n_a(6) = 3,3727$ ergeben $a_{5p} = 0,330$ und in Extrapolation auf $n = 4$: $a_{4p} = \left(\frac{1,33}{2,33} \right)^3 = 0,186$. Hiermit wird $a_{5p}' = -7,0$ und $a_{6p}' = -2,3$. Die mit diesen beiden Werten berechneten A -Faktoren sind ebenfalls in Tabelle 4 eingetragen. Verwendet man dagegen die Differenz zu den vier gemessenen Aufspaltungsfaktoren der Terme $2p_2$, $2p_3$, $2p_4$ und $2p_{10}$ zur Berechnung von a_{5p}' [mit Benutzung von Gl. (1)], so folgt im Mittel $a_{5p}' = -7,5$. Es ist anzunehmen, daß die berechneten Werte für die noch nicht gemessenen Aufspaltungsfaktoren ebenso unsicher sind wie die Unterschiede zwischen den berechneten und den bereits bekannten Aufspaltungsfaktoren anzeigen. Die größte Differenz tritt beim Term $3p_4$ auf; dieser kann, ebenso wie $3p_3$, durch den Term $5X$ gestört sein, der in den Abständen 42,4 und 33,5 cm^{-1} zwischen $3p_4$ und $3p_3$ liegt.

Die Übereinstimmung der aus verschiedenen a -Faktoren berechneten magnetischen Momente des Kerns bilden eine Kontrolle für die Gültigkeit der Goudsmitschen Formeln. Aus $a_{5p}' = -37,3$ folgt für das magnetische Moment μ_I in Einheiten von Kernmagnetonen μ_K : $\mu_I/\mu_K = -0,982$, aus $a_{5s} = -12,0$, bei Berücksichtigung der Kernvolumenkorrekturen

¹² CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra. 1953, S. 306.

¹³ GOUDSMIT, S.: Phys. Rev. **43**, 636 (1933).

($\sim 0,9\%$), $\mu_I/\mu_K = -0,969$. Beide Werte stimmen bereits innerhalb der Meßunsicherheit optischer Hfs-Untersuchungen mit $\mu_I/\mu_K = -0,967$, dem nach der Methode der magnetischen Resonanz gemessenen Wert¹⁴, überein.

5. Quadrupolmoment

Nach CASIMIR¹⁵ ist zur Berechnung des Quadrupolmomentes aus der Kopplungskonstanten b der Terme 3P_1 und 1P_1 der Konfiguration p^5s die folgende Gleichung zu verwenden:

$$Q = - \frac{b}{\delta \tilde{W}} \frac{Z_i H_r(1, Z_i)}{\{c_1^2 R'_r(1, Z_i) - 2 \frac{1}{2} c_1 c_2 S_r(1, Z_i)\}} \quad 5,59 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2.$$

Dabei wurde ein Vorzeichenwechsel wegen des einen fehlenden p -Elektrons bereits berücksichtigt. Mit

$b = \frac{8}{3} B I(2I-1) J(2J-1)$, $I=9/2$, $J=1$, $B = (-0,025 \pm 0,006) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für $^1P_1(1s_2)$, $\delta \tilde{W} = 5223,39 \text{ cm}^{-1}$ einschließlich Wolfescher Korrektur¹⁶, c_1 und c_2 nach Abschnitt 4, und den Relativitätskorrekturen H_r , R'_r , und S_r ¹⁰ für $Z_i=32$ folgt $Q = +0,17 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.

Für den Term 3P_2 steht in der Gleichung für Q im Nenner $2R'_r(1, Z_i)$ an Stelle der Klammer. Die Kopplungskonstante des Terms $^3P_2(1s_5)$ $B = (-0,026 \pm 0,017) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ergibt $Q = +0,25 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Die Meßunsicherheit ist hier jedoch größer, so daß der kleinere Wert des Quadrupolmomentes als zuverlässiger anzusehen ist.

Die vorausstehende Arbeit wurde im Laboratorium für die Längeneinheit durchgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Dr. ENGELHARD, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für experimentelle Ratschläge.

¹⁴ KELLOG, J. B. M., und S. MILLMAN: Rev. Mod. Phys. **18**, 323 (1946).

¹⁵ CASIMIR, H. B. G.: Verh. Teyler's Genoot. **11** (1936).

¹⁶ WOLFE, H. C.: Phys. Rev. **41**, 443 (1932).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Zum Drei- und Vierkörperproblem der Kernphysik

Von

H. J. MANG und W. WILD

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1958)

The independent pair model has been applied to the nuclear three- and four-body problem. The equations of the model have been solved by a perturbation approach in the case of spin- and charge-independent central two-body forces with hard-core. In lowest order of perturbation theory the nuclear average potential has been approximated by an oscillator potential including an effective mass, the parameters of which were so chosen as to give as nearly a self-consistent potential as possible. For a square well two-body interaction the lowest order equations have been solved exactly, the corrections are shown to be small. Some tests for the internal consistency of the approach have been developed and are shown to be well fulfilled by our solutions. According to a proposal by LIPKIN we succeeded in separating off the energy of the center of mass motion. The results for the binding energy of He^4 (27,9 MeV), the binding energy of H^3 (7,1 MeV), the energy difference between H^3 and He^3 (0,735 MeV) and the RMS-radius of He^4 (1,75 f) are in rather good agreement with experimental results.

Einleitung

In den letzten Jahren ist durch eine Reihe von Arbeiten die Vermutung nahegelegt worden, daß sich zumindest der Grundzustand und die niedrigsten angeregten Zustände der Atomkerne durch ein Modell unabhängiger Paare oder "independent pair model", abgekürzt I.P.a.M., gut beschreiben lassen sollte¹⁻³.

In diesem Modell⁴ wird angenommen, daß sich die Nukleonen im wesentlichen unabhängig in einem mittleren Potential bewegen, das durch alle anderen Nukleonen erzeugt wird, wie dies das Schalenmodell fordert. Diese unabhängige Einteilchenbewegung wird aber durch kurzreichweitige Zweiteilchenkorrelationen modifiziert, die von den Zweikörperkräften, insbesondere von deren abstoßendem Teil, dem hard-core, erzwungen werden. Um diese Korrelationen, die innerhalb eines relativ kurzen Abstandes — der "healing distance" — ausheilen,

¹ BRUECKNER, K. A., and C. A. LEVINSON: Phys. Rev. **97**, 1344 (1955).

² BETHE, H. A.: Phys. Rev. **103**, 1353 (1956).

³ BRUECKNER, K. A., and J. L. GAMMEL: Phys. Rev. **109**, 1023 (1958), dort auch weitere Literatur.

⁴ GOMES, L. C., J. D. WALECKA and V. F. WEISSKOPF: Ann. of Phys. **3**, 241 (1958).

in guter Näherung zu berechnen, genügt es nach dem I.Pa.M. die Wechselwirkung jeden Paares für sich zu betrachten. Der Einfluß der übrigen Teilchen äußert sich nur in der Festlegung der asymptotischen Form der Wellenfunktionen und über das Pauli-Prinzip, das nur Streuzustände oberhalb der Fermi-Kugel zuläßt.

Das I.Pa.M. kann auch als zweckmäßiger Ausgangspunkt einer störungstheoretischen Lösung der Schrödinger-Gleichung in der üblichen Formulierung angesehen werden^{5,6}. Um zur exakten Lösung zu kommen, muß man die Mehrteilchenkorrelationen in der sog. "cluster"-Entwicklung berücksichtigen. Es gibt Argumente und Abschätzungen, die nahelegen, daß diese Korrekturen klein sind^{7, *}.

Konkrete Rechnungen sind bisher im wesentlichen nur für den Fall der unendlich ausgedehnten Kernmaterie durchgeführt worden⁸. Sie liefern gute Werte für den Volumen- und Asymmetrieterm der Bethe-Weizsäcker-Formel und für die Dichte der Kernmaterie und eröffnen das Verständnis für das gute Funktionieren des Schalenmodells. Explizite Rechnungen für endliche Kerne gibt es bisher kaum^{9,10}, insbesondere nicht für leichte Kerne, obwohl die Theorie des I.Pa.M. und die ihm zugrundeliegenden Vorstellungen auf Kerne jeder Größe anwendbar sein sollten und es bekannt ist, daß das Schalenmodell — als Grenzfall des I.Pa.M. — für leichte Kerne gute Resultate liefert.

Der Fall der unendlichen Kernmaterie wird dadurch besonders einfach, daß das mittlere Potential vom Ort unabhängig ist, die Einteilchenfunktionen ebene Wellen sind und Schwerpunktsprobleme nicht auftreten. Auf der anderen Seite bietet die Behandlung des anderen Extremfalles, des Drei- und Vierkörperproblems auch gewisse Vorteile. Da die besetzten Schalenmodellfunktionen sämtlich die gleichen Ortsfunktionen (s-Funktionen) sind, ist mit einem Einfluß der Impulsabhängigkeit und Nichtlokalität des Einteilchenpotentials auf die Lösung nur in geringem Maß zu rechnen. Außerdem sind durch das Pauli-Prinzip nur Spinumklappungen und Ladungsaustausch verboten. Dies vereinfacht die Beschreibung der effektiven Zweiteilchenwechselwirkung sehr. Wenn man als Kernkräfte reine Wigner- und Majorana-

* Gegen diese Argumente sind neuerdings Bedenken erhoben worden. Auf einen anderen fragwürdigen Aspekt des I.Pa.M., der von GOTTFRIED hervorgehoben wurde, kommen wir noch zu sprechen.

⁵ GOLDSTONE, J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **239**, 267 (1957).

⁶ RODBERG, L. S.: Ann. of Phys. **2**, 199 (1957).

⁷ SHALIT, A. DE, u. V. F. WEISSKOPF: Im Erscheinen.

⁸ BRUECKNER, K. A., and J. L. GAMMEL: Phys. Rev. **109**, 1023 (1958), und dort zitierte ältere Literatur.

⁹ BRUECKNER, K. A., J. L. GAMMEL and H. WEITZNER: Phys. Rev. **110**, 431 (1958).

¹⁰ HALL, R. B., and R. J. EDEN: Nuclear Phys. **6**, 157 (1958).

Kräfte annimmt, was für Niederenergieprobleme eine annehmbare Näherung darstellen sollte, tritt überhaupt keine Modifikation der Zweiteilchenwechselwirkung durch das Pauli-Prinzip auf.

Gegen eine Anwendung des I.Pa.M. auf das Drei- und Vierkörperproblem scheinen uns zunächst zwei Einwände nahezuliegen:

1. Wegen der geringen Wirksamkeit des Pauli-Prinzips könne die "healing distance" nicht klein gegen den Nukleonenabstand sein und damit entfalle die Rechtfertigung, die Einteilchenfunktionen als Ausgangsbasis zu benutzen. Dieser Einwand ist nicht stichhaltig. Zwar ist im Fall der Kernmaterie und bei sehr schweren Kernen ausschließlich das Pauli-Prinzip der Grund für die Kleinheit der "healing distance" und die Gültigkeit des Schalenmodells. Bei leichten Kernen aber übernimmt im wesentlichen die Ortsabhängigkeit des mittleren Potentials die Funktion des Pauli-Prinzips. Die Energiezustände im Schalenmodell liegen bei leichten Kernen weit auseinander. Die virtuelle Streuung in höhere Schalenmodellzustände erfordert also eine große Energie (vergleichbar mit der Energie, die nötig ist, um in der Kernmaterie über die Fermi-Kugel zu kommen) und die hohe Impulsübertragung erzwingt infolgedessen eine Kleinheit der "healing distance". Die gute Brauchbarkeit des Schalenmodells für sehr leichte Kerne scheint der empirische Hinweis auf die Richtigkeit dieser Argumentation zu sein.

2. Man hat gezeigt, daß in der "cluster"-Entwicklung Terme der Ordnung $1/A$ auftreten¹¹. — Dieser Beweis basiert auf Abschätzungen mit den Einteilchenfunktionen der Kernmaterie, den ebenen Wellen. Auf endliche Kerne läßt er sich nicht ohne weiteres übertragen. Physikalisch sind solche Terme nur von einer unrichtigen Behandlung des Schwerpunkts her zu erwarten. Einen empirischen Hinweis auf ihr Fehlen scheint uns die Bethe-Weizsäcker-Formel zu geben.

Wir haben im folgenden das I.Pa.M. in der Formulierung von BRENIG¹² auf die Kerne H^3 , He^3 und He^4 angewandt.

In Abschnitt 1 geben wir eine kurze Rekapitulation der Brenigschen Theorie, wobei wir einem Vorschlag von LIPKIN folgend, den vom Gesamtschwerpunkt abhängigen Teil der Schrödinger-Gleichung etwas modifizieren.

In Abschnitt 2 spezialisieren wir die Brenigschen Gleichungen, d.h. im wesentlichen die Bethe-Goldstone-Gleichung¹³, auf den Fall des Drei- und Vierkörperproblems bei Wirksamkeit rein zentraler Wigner- und Majorana-Kräfte mit "hard core". Wir entwickeln ein störungstheoretisches Verfahren zur Lösung dieser Gleichungen und gewinnen

¹¹ BETHE, H.A.: Phys. Rev. **103**, 1353 (1956).

¹² BRENIG, J.: Nuclear Phys. **4**, 363 (1957).

¹³ BETHE, H.A., and J. GOLDSTONE: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **238**, 551 (1957).

daraus eine — gegenüber den bisherigen Arbeiten etwas modifizierte — Selbstkonsistenzbedingung.

In Abschnitt 3 lösen wir unsere Gleichungen für den Fall eines Kastenpotentials in der niedrigsten Ordnung exakt und untersuchen die Beiträge der Störungstheorie.

Abschnitt 4 bringt eine Diskussion der Resultate.

1. Die Grundgleichungen der Theorie

Zu lösen ist die Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta(i) + \sum_{i < k=1}^N v(i, k) \right\} \psi(1 \dots N) = E \psi(1 \dots N). \quad (1)$$

$\psi(1 \dots N)$ muß in den Variablen antisymmetrisch sein. Die Kräfte seien reine Zweikörperkräfte, aber sonst beliebig. Von der Massendifferenz zwischen Proton und Neutron werde abgesehen. Man kann den Hamiltonoperator in Schwerpunktoperator und inneren Operator aufspalten.

$$H = H_{\text{int}} + H_s \quad (2)$$

mit

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{2Nm} \left(\sum_{i=1}^N \vec{\nabla}(i) \right)^2, \quad (3)$$

während H_{int} nur von den Spin- und Ladungsspinvariablen und den Relativkoordinaten abhängt.

Infolgedessen hat ψ die Form

$$\psi = e^{i\mathfrak{P} \cdot \mathfrak{R}} X_{\text{int}} \quad (4)$$

mit \mathfrak{P} = Schwerpunktimпульs, \mathfrak{R} = Schwerpunktkoordinate, während X_{int} nur von den inneren Koordinaten abhängt. Entsprechend spaltet E in

$$E = E_{\text{int}} + E_s = E_{\text{int}} + \frac{P^2}{2Nm} \quad (5)$$

auf, während X_{int} , das weiterhin gegen Vertauschung aller Teilchen antisymmetrisch sein muß, der Gleichung genügt

$$H_{\text{int}} X_{\text{int}} = E_{\text{int}} X_{\text{int}}. \quad (6)$$

Nun ist die Wellenfunktion (4) aus mehreren Gründen unbequem.

1. Sie ist wegen der ebenen Welle nicht normierbar.

2. Sie hat nicht die einfache Randbedingung $\psi = 0$ für irgendein $r_i \rightarrow \infty$.

3. Eine Schalenmodellwellenfunktion, die an den Ursprung gebunden ist, kann nie eine gute Approximation für die Wellenfunktion (4) sein. Wir folgen darum einem Vorschlag von LIPKIN¹⁴.

Neben $\psi = X_{\text{int}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}$ ist trivialerweise auch $\psi' = \varphi(\mathbf{R}) X_{\text{int}}$ mit beliebiger Schwerpunktfunktion eine Lösung von (6) zum gleichen Eigenwertspektrum E_{int} . Da nur die innere Wellenfunktion und Energie interessiert, erhält man völlig gleiche Informationen, wenn man statt (1) eine Gleichung

$$(H_{\text{int}} + H'_s) \psi'(1 \dots N) = E' \psi'(1 \dots N) \quad (7)$$

löst.

Eine bequeme Wahl von H'_s ist

$$H'_s = -\frac{\hbar^2}{2Nm} \left(\sum_{i=1}^N \vec{\Gamma}(i) \right)^2 - \frac{m\omega_s^2}{2N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2. \quad (8)$$

ψ' hat die Mängel von (4) nicht. Die uns interessierende Größe ist natürlich nicht E' sondern E_{int} und wir können dieses erhalten, indem wir etwa berechnen

$$E_{\text{int}} = \frac{\langle \Phi(1 \dots N) H_{\text{int}} \psi'(1 \dots N) \rangle}{\langle \Phi(1 \dots N) \psi'(1 \dots N) \rangle} \quad (9)$$

mit

$$H_{\text{int}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=0}^N \Delta(i) + \sum_{i,j=1}^N v(i,j) - \frac{\hbar^2}{2Nm} \left(\sum_{i=1}^N \vec{V}(i) \right)^2, \quad (10)$$

während Φ eine beliebige N -Teilchenfunktion ist.

Unter Unterdrückung der Striche und nach Umformung von (7) haben wir

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta(i) + \sum_{i=1}^N \frac{m\omega_s^2}{2} x_i^2 + \sum_{i < j=1}^N \left(v(i,j) - \frac{m\omega_s^2}{2N} (\vec{x}_i - \vec{x}_j)^2 \right) \right\} \psi = E \psi \quad (11)$$

als Grundgleichung des Verfahrens.

Wir interessieren uns zuerst nur für den Grundzustand und nennen hinfür E die Grundzustandsenergie und ψ die Grundzustandswellenfunktion. (Grundzustand bezogen auf die innere Bewegung, welcher Zustand bezüglich der Schwerpunktbewegung herrscht ist irrelevant.)

Mit BRENIG¹² definieren wir uns einen Satz von Einteilchenwellenfunktionen (Schalenmodellwellenfunktionen) φ^λ als Lösungen der Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) + V(x) \right\} \varphi^\lambda(x) = \varepsilon^\lambda \varphi^\lambda(x). \quad (12)$$

¹⁴ LIPKIN, H.: Phys. Rev. **109**, 2071 (1958).

ε^λ seien die zum Zustand φ^λ gehörigen Eigenwerte, $V(x)$ ein hermitesches Potential, dessen genauere Wahl wir uns noch vorbehalten. Wir denken an ein Oszillatorpotential. Die φ^λ sollen normiert sein.

Aus N dieser Lösungen — für den Grundzustand wird man die N niedrigsten wählen, die natürlich sämtlich zu gebundenen Zuständen gehören sollen und also im Unendlichen verschwinden — bilden wir die Produktfunktion:

$$II(1 \dots N) = \varphi^1(1) \dots \varphi^N(N). \quad (13)$$

Die bisher willkürliche Normierung von ψ sei so gewählt, daß

$$\int II^* \psi d\tau (1 \dots N) = 1 \quad (14)$$

Weiterhin definieren wir

$$II^\mu = \prod_{\substack{q=1 \\ q \neq \mu}}^N \varphi^q(q) \quad II^{\mu\nu} = \prod_{\substack{q=1 \\ q \neq \mu, \nu}}^N \varphi^q(q) \quad \mu < \nu \quad (15)$$

entsprechend $II^{\mu\nu\sigma}$ usw.

Schließlich definieren wir noch

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\mu &= \int II^{\mu*} \psi d\tau' \\ \psi_{\mu\nu} &= \int II^{\mu\nu*} \psi d\tau' \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

usw. Der Strich am Differentialelement bedeutet die Auslassung der an II als oberer Index stehenden Variablen. Die zunächst nur für $\mu < \nu$ definierten Funktionen $\psi_{\mu\nu}(1, 2)$ sind antisymmetrisch in den Variablen und wir wollen die Definition auf beliebige Quantenzahlen durch die Festsetzungen

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\mu\nu}(1, 2) &= -\psi_{\nu\mu}(1, 2) \\ \psi_{\mu\nu\varrho}(1, 2, 3) &= -\psi_{\mu\varrho\nu}(1, 2, 3) = -\psi_{\nu\mu\varrho}(1, 2, 3) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

usw. erweitern.

Auf Grund der Antisymmetrie von ψ und der Normierung (14) genügen dann φ^q und φ_ν den Orthogonalitätsrelationen

$$\int \varphi^{q*}(x) \varphi_\nu(x) dx = \delta_{q\nu} \quad \text{für} \quad q, \nu \leq N. \quad (18)$$

Man prüft das leicht nach, indem man ψ nach einem antisymmetrisierten System der φ^λ entwickelt und beachtet, daß die φ^λ orthogonal sind. Ebenso beweist man

$$\int \varphi^{q*}(y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dy = \varphi_\mu(x) \delta_{q\nu} - \varphi_\nu(x) \delta_{q\mu} \quad \mu, \nu, q \leq N. \quad (19)$$

(18) und (19) sind im allgemeinen nicht richtig für $q > N$. Auch ist zu beachten, daß die φ_μ nicht orthogonal zu sein brauchen. Aus (11)

erhält man durch Multiplikation mit Π^* und Integration über alle Variablen:

$$E = - \left. \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \Delta(x) \varphi_{\mu}(x) dx + \\ & + \frac{m\omega_s^2}{2} \sum_{\mu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) x^2 \varphi_{\mu}(x) dx + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \varphi^{\nu*}(y) u(x, y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dx dy \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

mit

$$u(x, y) = v(x, y) - \frac{m\omega_s^2}{2N} (\vec{x} - \vec{y})^2. \quad (21)$$

Interessanter als E ist E_{int} für das wir nach (9) und (10) bekommen

$$E_{\text{int}} = - \left. \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \Delta(x) \varphi_{\mu}(x) dx + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \varphi^{\nu*}(y) v(x, y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dx dy + \\ & + \frac{\hbar^2}{2Nm} \sum_{\mu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \Delta(x) \varphi_{\mu}(x) dx + \\ & + \frac{\hbar^2}{2Nm} \sum_{\mu, \nu=1}^N \int \varphi^{\mu*}(x) \varphi^{\nu*}(y) \vec{V}(x) \vec{V}(y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dx dy. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Zur Berechnung beider Energien brauchen wir also nur die Ein- und Zweiteilchenprojektionen von ψ zu kennen, nämlich φ_{μ} und $\psi_{\mu\nu}$, nicht aber die gesamte Wellenfunktion. Beide Gleichungen sind für jeden Satz von φ^{μ} richtig.

Für die benötigten Projektionen wollen wir nun ebenfalls Gleichungen aufstellen. Wir multiplizieren (11) mit $\Pi^{\mu*}$ und integrieren. Es folgt

$$E \varphi_{\mu}(x) = - \left. \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \varphi_{\mu}(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \varphi_{\mu}(x) + \\ & + \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) u(x, y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dy - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) \Delta(y) \psi_{\mu\nu}(x, y) dy + \\ & + \frac{m\omega_s^2}{2} \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) y^2 \psi_{\mu\nu}(x, y) dy + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \varrho=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) \varphi^{\varrho*}(z) u(y, z) \psi_{\mu\nu\varrho}(x, y, z) dy dz. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Auch diese Gleichung gilt völlig exakt für jeden Satz φ^λ . Durch Multiplikation mit $\varphi^\mu(x)$ folgt unter Benutzung von (18) aus (23) sofort (20).

Wir kommen nun zur Zweiteilchengleichung, die durch Multiplikation mit $\Pi^{\mu\nu*}$ und Integration gewonnen wird. Es folgt

$$E \psi_{\mu\nu}(x, y) = \left\{ \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(y) + \\ & + \frac{m\omega_s^2}{2} (x^2 + y^2) + u(x, y) \Big\} \psi_{\mu\nu}(x, y) + \\ & + \sum_{\varrho=1}^N \int \varphi^{\varrho*}(z) (u(x, z) + u(y, z)) \psi_{\mu\nu\varrho}(x, y, z) dz - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\varrho=1}^N \int \varphi^{\varrho*}(z) \Delta(z) \psi_{\mu\nu\varrho}(x, y, z) dz + \\ & + \frac{m\omega_s^2}{2} \sum_{\varrho=1}^N \int \varphi^{\varrho*}(z) z^2 \psi_{\mu\nu\varrho}(x, y, z) dz + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \sigma} \sum_{\varrho=1}^N \int \varphi^{\varrho*}(z) \varphi^{\sigma*}(\omega) u(z, \omega) \psi_{\mu\nu\varrho\sigma}(x, y, z, \omega) dz d\omega. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Durch Multiplikation mit $\varphi^{\nu*}(y)$ und Integration über y folgt sofort (23).

Die höheren Gleichungen gewinnt man entsprechend. Verzichtet man auf die Erfüllung der Zwei- und Mehrteilchengleichung und ersetzt man in der Einteilchengleichung und im Ausdruck für die Energie alle benötigten Zwei- und Dreiteilchenfunktionen durch antisymmetrisierte Produkte aus Einteilchenfunktionen, so kommt man zu Gleichungen vom Hartree-Fockschen Typ. Die genauen Hartree-Fock-Gleichungen ergeben sich bei Identifikation von oben und unten indizierten Einteilchenfunktionen.

In einer konsequenten Zweiteilchennäherung behält man die Ein- und Zweiteilchengleichung bei, verzichtet aber auf die Erfüllung der höheren Gleichungen.

Um die Reduktion von (20) bis (24) durchzuführen, führen wir einen Operator Ω ein mit der Eigenschaft

$$\psi_{\mu\nu}(x, y) = \Omega(x, y) (\varphi_\mu(x) \varphi_\nu(y) - \varphi_\nu(x) \varphi_\mu(y)). \quad (25)$$

$\Omega(x, y)$ ist ein symmetrischer Operator, der Zweiteilchenkorrelationen erzeugt. Er hat wegen (19) die Eigenschaft, daß er sich additiv zusammensetzt aus dem Einheitsoperator und einem Operator, der nur Zustände beimischt, die auf $\varphi^1 \dots \varphi^N$ orthogonal sind, also außerhalb der Fermi-Kugel liegen.

In der konsequenten Zweiteilchennäherung werden nun die benötigten Drei- und Vierteilchenfunktionen folgendermaßen approximiert:

$$\left. \begin{aligned} \hat{\psi}_{\mu\nu\rho}(x, y, z) &= A \{ \hat{\Omega}(x, y) \hat{\Omega}(x, z) \hat{\Omega}(y, z) \hat{\varphi}_{\mu}(x) \hat{\varphi}_{\nu}(y) \hat{\varphi}_{\rho}(z) \} \\ \hat{\psi}_{\mu\nu\rho\sigma}(x, y, z, \omega) &= A \{ \hat{\Omega}(x, y) \hat{\Omega}(x, z) \hat{\Omega}(x, \omega) \hat{\Omega}(y, z) \hat{\Omega}(y, \omega) \times \\ &\quad \times \hat{\Omega}(z, \omega) \hat{\varphi}_{\mu}(x) \hat{\varphi}_{\nu}(y) \hat{\varphi}_{\rho}(z) \hat{\varphi}_{\sigma}(\omega) \} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

wobei

$$\hat{\psi}_{\mu\nu}(x, y) = A \{ \hat{\Omega}(x, y) \hat{\varphi}_{\mu}(x) \hat{\varphi}_{\nu}(y) \} \quad A = \text{Antisymmetrisierungsoperator.}$$

An die Stelle von (23) tritt unter Benutzung von (26) *

$$\left. \begin{aligned} \hat{E}_{\mu} \hat{\varphi}_{\mu}(x) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \hat{\varphi}_{\mu}(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \hat{\varphi}_{\mu}(x) + \\ &+ \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) u(x, y) \hat{\psi}_{\mu\nu}(x, y) dy - \\ &- \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) \Delta(y) \hat{\psi}_{\mu\nu}(x, y) dy + \\ &+ \frac{m\omega_s^2}{2} \sum_{\nu=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) y^2 \hat{\psi}_{\mu\nu}(x, y) dy + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu, \rho=1}^N \int \varphi^{\nu*}(y) \varphi^{\rho*}(z) u(y, z) \times \\ &\times A \{ \hat{\Omega}(x, y) \hat{\Omega}(x, z) \hat{\Omega}(y, z) \hat{\varphi}_{\mu}(x) \hat{\varphi}_{\nu}(y) \hat{\varphi}_{\rho}(z) \} dy dz \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Entsprechende Gleichungen ersetzen (20), (22) und (24).

Aus der Ein- und Zweiteilchengleichung zusammen mit (26) kann man $\hat{\varphi}_{\mu}$ und $\hat{\psi}_{\mu\nu}$ berechnen, und dann die innere Energie bestimmen. Im folgenden werden wir den Index \wedge weglassen, da wir es von nun an stets mit den Funktionen der Zweiteilchennäherung zu tun haben.

2. Das Drei- und Vierkörperproblem

Wir spezialisieren jetzt auf $N=3$ bzw. 4 und reine Wigner- und Majorana-Kräfte. Dann kann man ansetzen

$$\varphi_{\mu}(x) = \varphi(x) \chi_{\mu} \quad \varphi^{\mu}(x) = \bar{\varphi}(x) \chi_{\mu} \quad \mu = 1, \dots, 4. \quad (28)$$

* Durch die Einführung der Näherung ist die Gleichheit von \hat{E} , \hat{E}_{μ} , $\hat{E}_{\mu\nu}$ nicht mehr von vornherein gewährleistet, ebensowenig, wie die Gültigkeit von (18) und (19). Wir kommen auf diesen Punkt noch in Abschnitt 2 zurück.

$\chi_\mu =$ Spin-Ladungspinfunktionen, z. B. $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\text{Spin}} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\text{Lad.Sp.}}$ und

$$\psi_{\mu r}(1, 2) = \psi(x_1, x_2) (\chi_\mu(1) \chi_r(2) - \chi_r(1) \chi_\mu(2)) \quad \mu, r = 1, \dots, 4. \quad (29)$$

Gehen wir damit in (27) usw. ein, so folgt im Fall des Vierkörperproblems

$$\left. \begin{aligned} E = & -\frac{\hbar^2}{2m} 4 \int \bar{\varphi}^*(x) \Delta(x) \varphi(x) dx + \\ & + \frac{m\omega_s^2}{2} 4 \int \bar{\varphi}^*(x) x^2 \varphi(x) dx + \\ & + 6 \iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dx dy, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{int}} = & \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 3 \int \bar{q}^*(x) l(x) q(x) dx + \\ & + 6 \iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) v(x, y) \psi(x, y) dx dy + \\ & + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 3 \iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \vec{V}(x) \vec{V}(y) \psi(x, y) dx dy, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

$$\left. \begin{aligned} E_1 \varphi(x) = & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \varphi(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \varphi(x) + \\ & + 3 \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 3 \int \bar{\varphi}^*(y) \Delta(y) \psi(x, y) dy + \\ & - \frac{m\omega_s^2}{2} \cdot 3 \int \bar{q}^*(y) y^2 \psi(x, y) dy + \\ & - 3 \iint \bar{q}^*(y) \bar{q}^*(z) u(y, z) \times \\ & \times \frac{1}{6} S \{ \Omega(x, y) \Omega(x, z) \Omega(y, z) \varphi(x) \varphi(y) \varphi(z) \} dy dz \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

und eine entsprechende Zweiteilchengleichung.

$$u(x, y) = v(x, y) - \frac{m\omega_s^2}{8} (\vec{x} - \vec{y})^2. \quad (33)$$

Der Operator S bedeutet Symmetrisierung $= \sum_{\text{Permut.}}$. Die obigen Gleichungen sind unbequem und wir wollen sie durch Einführung weiterer Näherungen vereinfachen.

Besonders unangenehm ist das Auftreten des korrelationserzeugenden Operators Ω . Dieser ist durch (25) nur in einem Teilraum des Hilbert-Raums, dem Raum der besetzten Zustände definiert. Um Ω vollständig

zu kennen, muß man die Definition mehr oder minder willkürlich auf den restlichen Hilbert-Raum erweitern^{1-3, 12}. Wenn aber die Grundvorstellung des I.Pa.M. richtig ist, daß alle korrelierten Paare unabhängig sind von der Korrelation der jeweils anderen, so muß in guter Näherung gelten:

$$\left. \begin{aligned} \Omega(x, y) \Omega(x, z) \Omega(y, z) \varphi(x) \varphi(y) \varphi(z) \\ = \Omega(x, y) \Omega(x, z) \varphi(x) \psi(y, z) \\ - \Omega(x, y) \Omega(x, z) q(x) q(y) q(z) \frac{\psi(y, z)}{\varphi(y) \varphi(z)} \\ \approx \Omega(x, y) \frac{\psi(x, z) \psi(y, z)}{\varphi(z)} \approx \frac{\psi(x, y) \psi(x, z) \psi(y, z)}{\varphi(x) \varphi(y) \varphi(z)} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

denn der Quotient $\frac{\psi(y, z)}{\varphi(y) \varphi(z)}$ ist außerhalb der "healing distance" 1 und die Näherung gilt nur dann nicht, wenn x, y und z nahe beieinander liegen. Es werden also Dreierkorrelationen vernachlässigt, ganz im Sinne des I.Pa.M., und das sollte möglich sein, wenn die healing distance klein ist gegen den internuklearen Abstand.

Auf der gleichen Linie liegt die schon von BRENIG¹² benutzte Näherung, daß man die korrelierte Zweiteilchenfunktion $\psi(x, y)$ überall dort durch $\varphi(x) \cdot \varphi(y)$ ersetzen darf, wo über mindestens eine der Variablen integriert wird und mit x, y kein korrelationsabhängiger Operator verknüpft ist. Auch das ist möglich, wenn die "healing distance" klein ist gegen den internuklearen Abstand.

Die von uns zugrunde gelegten Gleichungen des Vierkörperproblems sind damit (30) und (31) in unveränderter Form, sowie

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 \varphi(x) = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \varphi(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \varphi(x) + \\ + \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy, \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 \psi(x, y) = \left\{ - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(y) + \right. \\ \left. + \frac{m\omega_s^2}{2} y^2 + u(x, y) \right\} \psi(x, y) + \\ + 2 \int \bar{\varphi}^*(z) u(x, z) \psi(x, z) dz \cdot \frac{1}{\varphi(x)} \psi(x, y) + \\ \left. + 2 \int \bar{\varphi}^*(z) u(y, z) \psi(x, z) dz \cdot \frac{1}{\varphi(y)} \psi(x, y) \right\} \quad (36) \end{aligned}$$

$\psi(x, y)$ und $\varphi(x)$ sowie die Eigenwerte ε_1 und ε_2 sind durch die Gleichungen und die Randbedingung des Verschwindens im Unendlichen

völlig festgelegt (bis auf einen Normierungsfaktor). Wenn die Vorstellungen des I.Pa.M. richtig sind, muß der Grundzustand des Vierkörperproblems durch (30), (31), (35) und (36) gut beschrieben werden.

Die physikalische Bedeutung der Gleichungen ist offensichtlich, wenn wir ein nichtlokales Einteilchenpotential $U(x)$ einführen mit der Bedingung

$$U(x) \varphi(x) = 3 \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy. \quad (37)$$

Man kann dann symbolisch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 \varphi(x) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 + U(x) \right\} \varphi(x) \\ \epsilon_2 \psi(x, y) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(y) + \frac{m\omega_s^2}{2} (x^2 + y^2) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} U(x) + \frac{2}{3} U(y) + u(x, y) \right\} \psi(x, y). \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Der Faktor $\frac{2}{3}$ in der Zweiteilchengleichung trägt der Tatsache Rechnung, daß ein Teil der gemittelten Wechselwirkung in dem explizit angeschriebenen Zweiteilchenpotential $u(x, y)$ enthalten ist. Wie schon früher erwähnt, wird die Zweiteilchenwechselwirkung bei reinen Wigner- und Majorana-Kräften im Drei- und Vierkörperproblem nicht durch das Pauli-Prinzip modifiziert.

Die Gleichungen des Dreikörperproblems sind völlig analog gebaut. Zum Beispiel hat die Einteilchengleichung die Form

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 \varphi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \varphi(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \varphi(x) + \\ &\quad + 2 \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Wir wollen nun einige allgemeine Eigenschaften unserer Gleichungen untersuchen. Zunächst können wir den Normierungsfaktor von $\varphi(x)$ festlegen durch die Bedingung

$$\int \bar{\varphi}^*(x) \varphi(x) dx = 1. \quad (40)$$

Dagegen ist die Eigenschaft

$$\varphi(x) = \int \bar{\varphi}^*(y) \psi(x, y) dy, \quad (41)$$

die die Projektionen aus der exakten Wellenfunktion erfüllen für die Lösungen von (35) und (36) nicht mehr automatisch erfüllt. Wenn das I.Pa.M. brauchbar ist, muß aber die Beziehung näherungsweise richtig sein, da über y integriert wird, unter dem Integral kein korrelationsabhängiger Operator vorkommt und wegen der Kleinheit der healing-distance $\psi(x, y)$ ohne das Integral wesentlich zu ändern durch $\varphi(x) \cdot \varphi(y)$ ersetzt werden darf. Ein Kriterium für die innere Konsistenz des I.Pa.M. ist also, daß die Lösungen $\varphi(x)$ und $\psi(x, y)$ der Gln. (35) und (36) die Bedingung (41) in guter Näherung erfüllen.

Durch Multiplikation von (35) mit $\bar{\varphi}^*(x)$ und Integration erhält man

$$\varepsilon_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \bar{\varphi}^*(x) \Delta(x) \varphi(x) dx + \frac{m\omega_s^2}{2} \int \bar{\varphi}^*(x) x^2 \varphi(x) dx + \left. \begin{aligned} &+ 3 \int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dx dy, \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

entsprechend folgt aus (36):

$$\varepsilon_2 \cdot \left. \begin{aligned} &\int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \psi(x, y) dx dy \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) (\Delta(x) + \Delta(y)) \psi(x, y) dx dy + \\ &+ \frac{m\omega_s^2}{2} \int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) (x^2 + y^2) \psi(x, y) dx dy + \\ &+ 2 \int \int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \bar{\varphi}^*(z) \times \\ &\times \left[u(x, z) \frac{\psi(x, z)}{\varphi(x)} + u(y, z) \frac{\psi(y, z)}{\varphi(y)} \right] \psi(x, y) dx dy dz + \\ &+ \int \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dx dy, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

und das ist, in der gleichen Näherung in der (41) erfüllt ist,

$$\varepsilon_2 \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2 \int \bar{\varphi}^*(x) \Delta(x) \varphi(x) dx + \frac{m\omega_s^2}{2} \cdot 2 \int \bar{\varphi}^*(x) x^2 \varphi(x) dx + \left. \begin{aligned} &+ 5 \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dx dy, \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

und infolgedessen gilt im Falle des Vierkörperproblems

$$E \approx 6\varepsilon_2 - 8\varepsilon_1 \quad (45)$$

und im Dreikörperproblem

$$E \approx 3\varepsilon_2 - 3\varepsilon_1 \quad (46)$$

näherungsweise. Die Richtigkeit dieser Beziehungen zwischen den Eigenwerten ε_2 und ε_1 und dem Operatorintegral E gibt eine weitere Bedingung — die allerdings (41) praktisch äquivalent ist — für die innere Konsistenz des Verfahrens.

Bei der Lösung von (35) und (36) benutzen wir eine Störungsrechnung. Wir versuchen den Term

$$3 \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy$$

so gut als möglich durch ein einfaches hermitesches Potential $\bar{V}(x)$, das auf $\varphi(x)$ wirkt, zu approximieren. Wir schreiben also

$$\varepsilon_1 \varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) \varphi(x) + \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 \varphi(x) + \bar{V}(x) \varphi(x) + \left. \begin{aligned} &+ \left[3 \int \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi(x, y) dy - \bar{V}(x) \varphi(x) \right], \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2 \psi(x, y) = & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(y) + \frac{m\omega_s^2}{2} (x^2 + y^2) \right. \\ & \left. - u(x, y) - \frac{2}{3} \bar{V}(x) + \frac{2}{3} \bar{V}(y) \right\} \psi(x, y) + \\ & + \left[2 \int \bar{\varphi}^*(z) u(x, z) \psi(x, z) dz \cdot \frac{\psi(x, y)}{\varphi(x)} + \right. \\ & + 2 \int \bar{\varphi}^*(z) u(y, z) \psi(y, z) dz \cdot \frac{\psi(x, y)}{\varphi(y)} - \\ & \left. - \frac{2}{3} \bar{V}(x) - \frac{2}{3} \bar{V}(y) \right] \psi(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

und fassen die eckige Klammer als Störung auf. Mit diesem Verfahren verlieren wir automatisch eine Anzahl von Lösungen von (35) und (36), darunter auch die pathologischen Lösungen, die von GOTTFRIED gefunden wurden.

Da wir mit der uns verbliebenen Lösungsmannigfaltigkeit eine in sich konsistente und mit der Erfahrung gut übereinstimmende Beschreibung des Drei- und Vierkörperproblems bekommen, wollen wir diesen Punkt nicht weiter untersuchen.

An eine analytische Lösung der Zweiteilchengleichung auch in der niedrigsten Ordnung der Störungstheorie ist nur zu denken, wenn es gelingt, in Relativ- und Schwerpunktskoordinaten der beiden beteiligten Teilchen zu separieren. Das allgemeinste uns bekannte Potential mit dem wir dies erreichen können, ist ein impulsabhängiger Oszillator

$$\bar{V}(x) = -V_0 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m^*} \right) \Delta(x) \quad (49)$$

mit den Parametern V_0 , ω , m^* , die so angepaßt werden müssen, daß die Störung möglichst klein ist

In unserem Verfahren war bisher das Potential $V(x)$, das die $\varphi^2(x)$ kennzeichnet, noch offen geblieben. Wir wählen nun

$$V(x) = \frac{m\omega_s^2}{2} x^2 + \bar{V}(x) \quad (50)$$

und erreichen dadurch, daß $\varphi(x)$ und $\bar{\varphi}(x)$ in niedrigster Näherung übereinstimmen; wegen (40) auch im Normierungsfaktor. Diese Wahl ist rechnerisch bequem. Dafür, daß sie auch physikalisch zweckmäßig ist, scheint uns zu sprechen, daß im Fall des Hartree-Fock-Verfahrens nur der Fall $\varphi_\mu(x) = \varphi^\mu(x)$ die Eulerschen Gleichungen eines Variationsverfahrens mit einem Produktansatz für die Wellenfunktion $\psi(1 \dots N)$ liefert, also zu den bestmöglichen $\varphi^\mu(x)$ führt. Die meisten Arbeiten in der Literatur¹⁻³ identifizieren von vornherein oben und unten initiierte Einteilchenfunktionen.

Da der Grundzustand des Oszillators nicht entartet ist, erhalten wir in der Einteilchengleichung:

$$\varepsilon_1 = \bar{\varepsilon}_1 + \varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} + \dots \quad \varphi(x) = \bar{\varphi}(x) + \varphi^{(1)}(x) + \varphi^{(2)}(x) + \dots, \quad (51)$$

wobei $\bar{\varepsilon}_1$ der zu $\bar{\varphi}(x)$ gehörende Eigenwert von (12) ist, sowie

$$\varepsilon_1^{(1)} = 3 \iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy - \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{V}(x) \bar{\varphi}(x) dx, \quad (52)$$

$$\varphi^{(1)}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} \varphi^k(x), \quad (53)$$

$$a_k^{(1)} = \frac{1}{\bar{\varepsilon}_1 - \varepsilon^k} \left\{ 3 \iint \varphi^k(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy - \int \varphi^k(x) \bar{V}(x) \bar{\varphi}(x) dx \right\}, \quad (54)$$

wobei ε^k und $\varphi^k(x)$ die höheren Eigenwerte und Eigenfunktionen von (12) sind und $\bar{\psi}(x, y) \equiv \psi^{(0)}(x, y)$ die niedrigste störungstheoretische Näherung der Zweiteilchenfunktion bedeutet. Wir erinnern daran, daß dabei $\bar{\varepsilon}_1 \equiv \varepsilon^0$, $\bar{\varphi}(x) \equiv \varphi^0(x)$ ist.

Für die Energie erhalten wir in zweiter störungstheoretischer Näherung

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^{(2)} = & 3 \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \psi^{(1)}(x, y) dx dy - \\ & \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\bar{\varepsilon}_1 - \varepsilon^k} \int \bar{\varphi}^*(x) \bar{V}(x) \varphi^k(x) dx \times \\ & \times \left[3 \iint \varphi^{k*}(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dz - \right. \\ & \left. - \int \varphi^{k*}(x) \bar{V}(x) \bar{\varphi}(x) dx \right]. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Wir denken uns nun V_0 so gewählt, daß

$$\varepsilon_1^{(1)} = 0 \quad (56)$$

ist. Das ist für jedes ω und m^* möglich. Da aber V_0 weder die Wellenfunktionen, noch die Energiedifferenz $6\varepsilon_2 - 8\varepsilon_1$, noch $\bar{\varepsilon}_1 - \varepsilon^k$ beeinflußt, brauchen wir (56) im folgenden nicht zu berücksichtigen. Wichtig aber ist, daß wir

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}_1 - \varepsilon^k} \left[3 \int \varphi^{k*}(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy - \int \varphi^{k*}(x) \bar{V}(x) \bar{\varphi}(x) dx \right],$$

welches nicht von V_0 abhängt, durch Wahl von ω und m^* möglichst klein machen.

In der Praxis gehen wir so vor, daß wir verlangen

$$3 \int \varphi^{1*}(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dz dy = \int \varphi^{1*}(x) \bar{V}(x) \bar{\varphi}(x) dx. \quad (57)$$

Dies legt uns ω als Funktion von m^* fest. Der Rest soll durch Wahl von m^* möglichst klein gemacht werden. Wir werden jedoch zeigen, daß dieser Rest für weite Bereiche von m^* bereits sehr klein ist, so daß man von Anfang an mit $m^* = m$ rechnen kann.

Auf eine Diskussion der höheren störungstheoretischen Näherungen wollen wir verzichten.

In der Zweiteilchengleichung liefert uns die niedrigste störungstheoretische Näherung die Eigenfunktion $\bar{\psi}(x, y) \equiv \psi^{(0)}(x, y)$ mit dem Eigenwert $\bar{\varepsilon}_2 \equiv \varepsilon_2^{(0)}$ als energetisch tiefste Lösung der Gleichung

$$\varepsilon_2 \psi(x, y) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta(y) + \frac{m\omega_s^2}{2} (x^2 + y^2) + \frac{2}{3} \bar{V}(x) + \frac{2}{3} \bar{V}(y) + u(x, y) \right\} \psi(x, y). \quad (58)$$

Die anschließende Störungstheorie verläuft wiederum nach dem üblichen Schema in völliger Analogie zur Einteilchengleichung. Man überzeugt sich leicht, daß die Zweiteilchenkorrekturen bis auf einen Faktor $\frac{4}{3}$ mit den Einteilchenkorrekturen übereinstimmen, wenn man überall, wo unter dem Integral eine korrelierte Funktion, z.B. $\bar{\psi}(x, y)$ ohne korrelationsabhängigen Operator auftaucht, diese durch das Produkt der Einteilchenfunktionen $\bar{\varphi}(x) \bar{\varphi}(y)$ ersetzt. Die Annahme, daß man dies in guter Näherung tun darf, lag schon der Begründung unserer Ausgangsgleichungen (35) und (36) zugrunde, sie steht und fällt mit der Brauchbarkeit des I.Pa.M., für welche (41) ein Kriterium bildet.

Ein Problem bildet die Normierung von $\bar{\psi}(x, y)$. Die Normierung der exakten Lösung ψ ist durch (35), (36) und (40) völlig festgelegt. Andererseits ist die Normierung von $\bar{\psi}(x, y)$ nach (58) noch offen. Die Brauchbarkeit der Störungsrechnung muß also wesentlich von der Normierung abhängen, die man für $\bar{\psi}(x, y)$ wählt. Dies sieht man auch leicht ein. Durch (57) wird die Normierung von $\bar{\psi}$ verknüpft mit der Bestimmung von \bar{V} und damit beeinflußt der Normierungsfaktor von $\bar{\psi}$ die räumliche Gestalt von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$. Nur für einen einzigen Wert des Normierungsfaktors ist zu erwarten, daß $\bar{\psi}(x, y)$ in weiten Bereichen des Konfigurationsraumes mit $\bar{\varphi}(x) \bar{\varphi}(y)$ übereinstimmt, was die Voraussetzung für die Kleinheit der störungstheoretischen Korrekturen zur Zweiteilchenfunktion ist. Um eine zweckmäßige Ausgangsnormierung für $\bar{\psi}$ festzulegen, kann man mehrere Wege einschlagen, die praktisch äquivalent sind. Wir fordern

$$\iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \bar{\psi}(x, y) dx dy = 1. \quad (59)$$

Die näherungsweise Gültigkeit von (59) ist eine notwendige Bedingung für die Brauchbarkeit der Vorschrift, in Integralen ohne korrelationsabhängigen Operator die korrelierte Zweiteilchenfunktion durch das

Produkt der unkorrelierten Einteilchenfunktionen zu ersetzen. Selbstverständlich ist (59) nur eine notwendige, keineswegs eine hinreichende Bedingung. Sehr viel schärfer ist die Forderung, daß näherungsweise

$$\int \bar{\varphi}^*(y) \bar{\psi}(x, y) dy \approx \int \bar{\varphi}^*(y) \bar{\varphi}(x) \bar{\varphi}(y) dy = \bar{\varphi}(x)$$

oder

$$\int q^{k*}(x) \bar{\varphi}^*(y) \bar{\psi}(x, y) dy \approx \delta_{k0} \quad (60)$$

gilt. Zur Erfüllung von (60) für $k \neq 0$ haben wir keinerlei Größen mehr frei. Es handelt sich also um eine echte Bedingung für die innere Konsistenz. Außerdem ist, wenn $\bar{\psi}(x, y)$ bzw. $\bar{\varphi}(x)$ eine gute Näherung für $\psi(x, y)$ bzw. $\varphi(x)$ sein soll, die Gültigkeit von (60) eine notwendige Bedingung für die Richtigkeit von (41).

Für das Dreikörperproblem können wir selbstverständlich völlig analog vorgehen.

3. Lösung der Gleichungen für ein Kastenpotential

Wir wollen nun die Gln. (12) und (58) explizit lösen. Für das Zweikörperpotential nehmen wir ein Kastenpotential mit hard-core an. Wegen der Symmetrie der auftretenden Ortsfunktionen sind Wigner- und Majorana-Kraft äquivalent und wir haben

$$v(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty & \text{für } r < c \\ -V_0 & \text{für } c < r < c + b \\ 0 & \text{für } c + b < r \end{array} \right\} \quad r = |\vec{x} - \vec{y}|.$$

V_0 , c und b wählen wir so, daß die Daten des Zweinukleonenproblems möglichst gut approximiert werden. Die Streudaten bei hohen Energien lassen sich nach neueren Analysen am besten mit einem hard-core von $c = 0,4 \cdot 10^{-13}$ cm beschreiben. Wir wählen also

$$c = 0,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

Zur Festlegung von b benutzen wir die "effective-range"-Theorie für Niederenergiestreuung^{15,16}. Wir erhielten mit den experimentellen Werten für die Streulänge und wirksame Reichweite¹⁷ die folgenden Werte für b und den in der üblichen Weise definierten Tiefeparameter s ^{15,16}

Singulett $n\bar{p}$	$b = 1,57 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$	$s = 0,955,$
Triplet $n\bar{p}$	$b = 1,29 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$	$s = 1,266,$
Singulett $p\bar{p}$	$b = 1,45 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$	$s = 0,874.$

Da wir mit einem ladungs- und spinunabhängigen Potential arbeiten wollen, müssen wir in etwas willkürlicher Weise ein mittleres Potential

¹⁵ KIKUTA, T., M. MORITA and M. YAMADA: Progr. Theor. Phys. **15**, 222 (1956).

¹⁶ BLATT, J.M., and J.D. JACKSON: Phys. Rev. **76**, 18 (1949).

¹⁷ HULTHEN, L., u. M. SUGAWARA: Handbuch der Physik, Bd. 39. Berlin: Springer 1957.

definieren. Wir setzen

$$b = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

(Rechnungen mit dem ebenso plausiblen Wert $b = 1,4 f$ sind im Gange.)

Die Tiefe des Potentials, das gerade keinen gebundenen Zustand mehr hat, ist dann wie üblich gegeben durch $\frac{\hbar^2 \pi^2}{4 m b^2}$. Als effektiven Tiefeparameter wählen wir

$$\bar{s} = \frac{1}{2} s_t + \frac{1}{4} s_{snp} + \frac{1}{4} s_{sp} = 1,091.$$

Dies führt zu einer Potentialtiefe

$$V_0 = -49,60 \text{ MeV.}$$

Außer diesem Potential haben wir noch das von WEISSKOPF benutzte untersucht⁴

$$b = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad s = 1,00.$$

Die numerischen Ergebnisse für die Bindungsenergie hängen stark vom Potential ab, die innere Konsistenz des Verfahrens dagegen nicht.

Die Lösung von (12) kann nun unmittelbar angegeben werden. Es muß sein

$$(\bar{\epsilon}_1 + V_0) \bar{\varphi}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} A(x) \bar{\varphi}(x) + \frac{m}{2} (\omega_s^2 + \omega^2) x^2 \bar{\varphi}(x) \quad (61)$$

mit der Randbedingung

$$\bar{\varphi}(x) = 0 \quad \text{für } x \rightarrow \infty. \quad (62)$$

Wir erhalten

$$\bar{\epsilon}_1 = -V_0 + \frac{3}{2} \hbar \omega', \quad (63)$$

$$\bar{\varphi}(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2} \quad (64)$$

mit

$$\alpha^2 = \frac{m^*}{\hbar} \omega', \quad (65)$$

$$\omega' = \sqrt{\frac{m}{m^*} \omega_s^2 + \omega^2}. \quad (66)$$

Die energetisch höheren Lösungen φ^k geben wir mit ihren Normierungsfaktoren im Anhang.

Die Zweiteilchengleichung (65) hat die Form (Vierkörperproblem)

$$\left(\bar{\epsilon}_2 + \frac{4}{3} V_0 + \frac{4}{3} (\bar{\epsilon}_1 + V_0) \left(1 - \frac{m}{m^*} \right) \frac{m^*}{m} \right) \bar{\psi}(x, y) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} A(x) - \frac{\hbar^2}{2m} A(y) + v(|\vec{x} - \vec{y}|) - \frac{m\omega_s^2}{8} (\vec{x} - \vec{y})^2 + \\ & + \left(\frac{m^*}{3} \omega^2 + \frac{m}{2} \omega_s^2 - \left(1 - \frac{m^*}{m} \right) \frac{m\omega_s^2}{3} \right) (x^2 + y^2) \end{aligned} \right\} \bar{\psi}(x, y). \quad (67)$$

Diese Gleichung ist für $m^* = m$ unmittelbar evident. Für $m^* \neq m$ ist zu bedenken, daß der Δ -Operator von \bar{V} nur auf $\bar{\varphi}$ operiert. Wir haben ihn mit Hilfe von (61) eliminiert. Randbedingung ist natürlich wieder das Verschwinden im Unendlichen.

Wir führen Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ein

$$\text{und erhalten:} \quad \vec{x} - \vec{y} = \mathbf{r} \quad \frac{1}{2}(\vec{x} + \vec{y}) = \mathfrak{R} \quad (68)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left(\bar{\varepsilon}_2 + \frac{4}{3} V_0 - \frac{4}{3} (\bar{\varepsilon}_1 + V_0) \left(1 - \frac{m^*}{m} \right) \right) \bar{\psi}(\mathfrak{R}, \mathbf{r}) \\ & = \left\{ \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{4m} \Delta(\mathfrak{R}) - \frac{\hbar^2}{m} \Delta(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) - \frac{m}{s} \omega_s^2 r^2 + \\ & + 2 \left(\frac{m^*}{3} \omega^2 + \frac{m}{2} \omega_s^2 - \left(1 - \frac{m^*}{m} \right) \frac{m \omega_s^2}{3} \right) \left(R^2 + \frac{r^2}{4} \right) \end{aligned} \right\} \bar{\psi}(\mathfrak{R}, \mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

Wir können den Separationsansatz machen

$$\bar{\psi}(\mathfrak{R}, \mathbf{r}) = \bar{\psi}(\mathfrak{R}) \bar{\psi}(\mathbf{r}), \quad (70)$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon_s + \varepsilon_r \quad (71)$$

und erhalten die Gleichungen

$$\varepsilon_s \bar{\psi}(\mathfrak{R}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{4m} \Delta(\mathfrak{R}) + \left(\frac{2}{3} m^* \omega^2 + \frac{m + 2m^*}{3} \omega_s^2 \right) R^2 \right\} \bar{\psi}(\mathfrak{R}) \quad (72)$$

mit der Lösung

$$\varepsilon_s = \frac{3}{2} \hbar \omega'', \quad (73)$$

$$\bar{\psi}(\mathfrak{R}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta^2 R^2} \quad (74)$$

und

$$\frac{2m}{\hbar} \omega'' = \beta^2, \quad (75)$$

$$\omega'' = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{m^*}{m} \omega^2 + \frac{m + 2m^*}{3m} \omega_s^2}, \quad (76)$$

sowie

$$\left. \begin{aligned} & \left(\varepsilon_r + \frac{4}{3} V_0 - \frac{4}{3} (\bar{\varepsilon}_1 + V_0) \left(1 - \frac{m^*}{m} \right) \right) \bar{\psi}(\mathbf{r}) \\ & = \left\{ -\frac{\hbar^2}{m} \Delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \left(\frac{2}{3} m^* \omega^2 + \frac{4m^* - m}{6} \omega_s^2 \right) r^2 + v(\mathbf{r}) \right\} \bar{\psi}(\mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Unter Einführung der Beziehungen

$$\vec{\zeta} = \gamma \mathbf{r} \quad \lambda = \frac{2 \left(\varepsilon_r + \frac{4}{3} V_0 - \frac{4}{3} (\bar{\varepsilon}_1 + V_0) \left(1 - \frac{m^*}{m} \right) \right)}{\hbar \omega'''} \quad (78)$$

$$\lambda_0 = \frac{2V_0}{\hbar \omega'''}, \quad \frac{m}{2\hbar} \omega''' = \gamma^2, \quad (79)$$

$$\omega''' = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{m^*}{m} \omega^2 + \frac{4m^* - m}{6m} \omega_s^2} \quad (80)$$

können wir schreiben:

$$\left. \begin{aligned} (\lambda_0 + \lambda) \bar{\psi}(\vec{\zeta}) &= -\Delta(\vec{\zeta}) \bar{\psi}(\vec{\zeta}) + \zeta^2 \bar{\psi}(\vec{\zeta}) & \zeta_i < \zeta < \zeta_0 \\ \lambda \bar{\psi}(\zeta) &= -\Delta(\vec{\zeta}) \bar{\psi}(\vec{\zeta}) + \zeta^2 \bar{\psi}(\vec{\zeta}) & \zeta > \zeta_0, \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Randbedingungen

$$\bar{\psi}(\zeta_i) = 0 \quad \bar{\psi}(\infty) = 0 \quad \zeta_i = \gamma \cdot c \quad (82)$$

und stetiger Anschluß an der Stelle $\zeta_0 = \gamma(c + b)$.

Das System (81) läßt sich exakt durch konfluente hypergeometrische Funktionen lösen. Details geben wir im Anhang.

Auf eine explizite Wiedergabe der völlig analog gebauten Formeln des Dreikörperproblems wollen wir verzichten.

Im Besitz der Lösungen sind wir nun in der Lage, die bei der Festlegung der Selbstkonsistenz (57) und der Berechnung der störungstheoretischen Korrekturen erforderlichen Integrale

$$\iint \varphi^{k*}(x) \bar{\varphi}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy$$

zu berechnen. Außerdem interessieren wir uns für die Integrale

$$\iint \varphi^{k*}(x) \bar{\varphi}^*(y) \bar{\psi}(x, y) dx dy.$$

Für $k=0$ ist dieses Integral das von uns benötigte Normierungsintegral (59), für $k \neq 0$ stellt ihre Größe einen Test für die innere Konsistenz des Verfahrens dar (vgl. Abschnitt 2 und 4).

Die Technik der Auswertung dieser Integrale geben wir im Anhang; die Resultate der Auswertung im nächsten Abschnitt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die nun folgenden Ergebnisse sind sämtlich mit dem Ansatz $m^* = m$ berechnet. In Fig. 1 bis 3 sind im Fall des Vierkörperproblems die Integrale (vgl. Anhang)

$$I_n = \iint \varphi_{n00}^*(x) \varphi_{000}^*(y) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy$$

sowie

$$L_n = \int \varphi_{n00}^*(x) \bar{V}(x) \varphi_{000}(x) dx$$

als Funktion von ω''' für verschiedene ω_s aufgetragen. Der Schnittpunkt

$$I_1 = L_1$$

bestimmt dasjenige ω''' , für das (57) erfüllt ist. Wir wollen das so bestimmte ω''' das selbstkonsistente ω''' nennen.

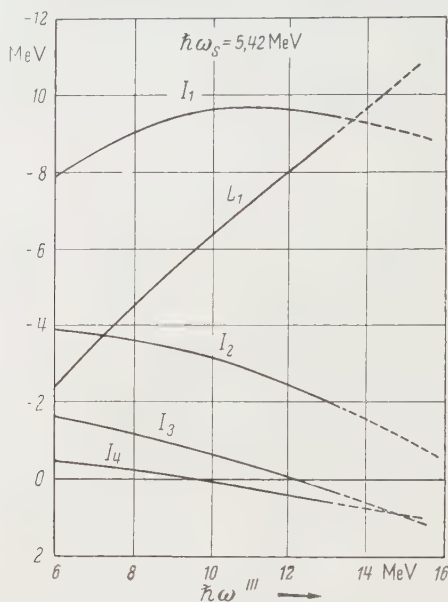


Fig. 1. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ sind für $\hbar\omega_s = 5,42$ MeV die Integrale I_1 , I_2 , I_3 , I_4 und L_1 als Funktion von $\hbar\omega'''$ wiedergegeben

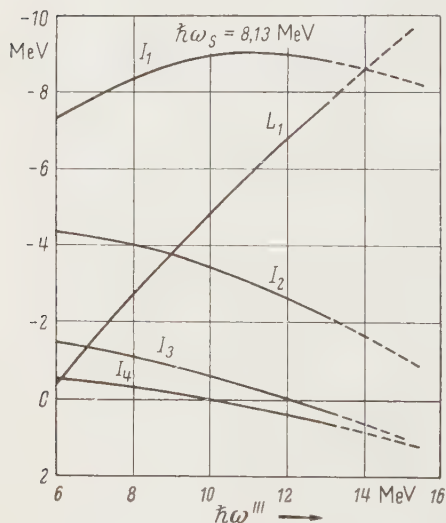


Fig. 2. Dasselbe wie in Fig. 1 für $\hbar\omega_s = 8,13$ MeV

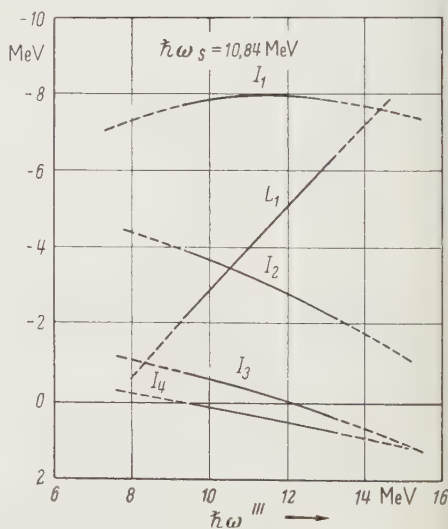


Fig. 3. Dasselbe wie in Fig. 1 für $\hbar\omega_s = 10,84$ MeV

Man sieht, daß das selbstkonsistente ω''' nur wenig von ω_s abhängt. Wir kommen darauf noch im einzelnen zu sprechen.

Für die Entwicklungskoeffizienten $a_n^{(1)}$ erhalten wir bei selbstkonsistentem ω'''

$\hbar \omega_s$ (MeV)	$a_1^{(1)}$	$a_2^{(1)}$	$a_3^{(1)}$	$a_4^{(1)}$
5,42	0	0,0245	-0,0051	-0,0054
8,13	0	0,0208	-0,0069	-0,0065
10,84	0	0,0198	-0,0076	-0,0065

Die Koeffizienten sind also klein, von der Größenordnung weniger Prozent. Wegen der im Anhang abgeleiteten Eigenschaft der Integrale gehen sie etwas wie $1/2^n \cdot n$ gegen Null. Daß $a_4^{(1)}$ ebenso groß ist wie $a_3^{(1)}$ liegt an einer zufälligen destruktiven Interferenz der beitragenden Terme in I_3 .

Die störungstheoretischen Korrekturen in der Zweiteilchengleichung und infolgedessen auch die höheren Ordnungen der Störungstheorie in der Einteilchengleichung sind schwerer zu berechnen. Beispielsweise ist

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{(1)} = & \left\{ 4 \iiint \bar{\psi}^*(x, y) \bar{\varphi}^*(z) u(x, z) \frac{\bar{\psi}(x, z) \bar{\varphi}(x, y)}{\bar{\varphi}(x)} dx dy dz - \right. \\ & - \frac{4}{3} \iint \bar{\psi}^*(x, y) \bar{V}(x) \bar{\psi}(x, y) dx dy \left. \right\} \cdot \left\{ \iint \bar{\psi}^*(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy \right\}^{-1} \\ = & \left\{ \iint \bar{\psi}^*(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy \right\}^{-1} + \sum_{n=0}^{\infty} \iint \bar{\psi}^*(x, y) \frac{\varphi^n(x)}{\bar{\varphi}(x)} \bar{\psi}(x, y) dx dy \times \\ & \times \left[3 \iint \varphi^{n*}(\omega) \bar{\varphi}^*(z) u(\omega, z) \bar{\psi}(\omega, z) dz d\omega - \int \varphi^{n*}(z) \bar{V}(z) \bar{\varphi}(z) dz \right]. \end{aligned} \quad (83)$$

Die Integrale in der eckigen Klammer sind die gleichen, die wir schon von den Einteilchenkorrekturen her kennen. Die Ausdrücke

$$\left\{ \iint \bar{\psi}^*(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy \right\}^{-1} \iint \bar{\psi}^*(x, y) \frac{\varphi^n(x)}{\bar{\varphi}(x)} \bar{\psi}(x, y) dx dy$$

sind 1 für $n=0$, annähernd Null für $n \neq 0$ (vgl. Diskussion in Abschnitt 2). Die exakte Berechnung aber ist schwer und von uns nicht unternommen worden. Nach unseren Abschätzungen haben die Zweiteilchenkorrekturen dieselbe Größenordnung wie die Einteilchenkorrekturen. Demnach kann $\psi(x, y)$ von $\bar{\psi}(x, y)$ und $\varphi(x)$ von $\bar{\varphi}(x)$ nur um wenige Prozent abweichen, während die Verhältnisse $\frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}_1}{\bar{\varepsilon}_1}$ und $\frac{\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}_2}{\bar{\varepsilon}_2}$ kleiner als 1% sein sollten, wenn für ω''' der selbstkonsistente Wert gewählt wird.

In Fig. 4 bis 6 sind für verschiedene Werte von ω_s die Integrale K_n für $n=1, 2, 3, 4$ als Funktion von ω''' aufgetragen. Man sieht, daß beim selbstkonsistenten ω''' diese Integrale sehr klein sind ($< 1\%$).

Der Ausdruck

$$\sum_{n=1}^{\infty} |K_n|^2$$

hat für das selbstkonsistente ω''' ein scharfes Minimum, wie Fig. 7 zeigt. In Fig. 8 haben wir die Differenz $E - 6\bar{\varepsilon}_2 - 8\bar{\varepsilon}_1$ aufgetragen,

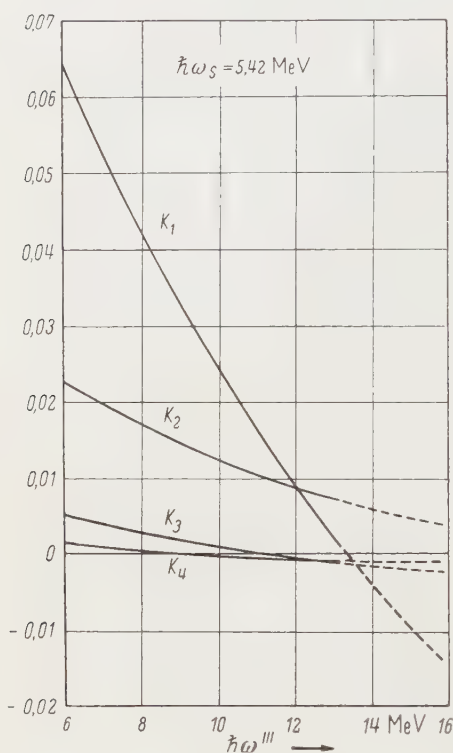


Fig. 4

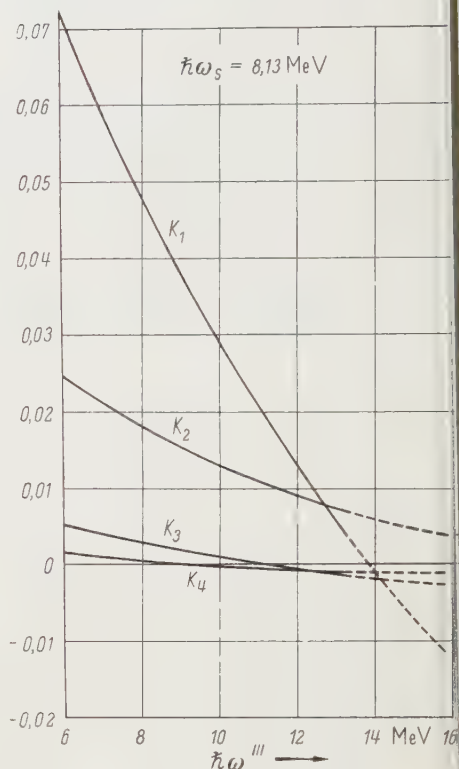


Fig. 5

Fig. 4. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ sind für $\hbar\omega_s = 5.42 \text{ MeV}$ die Integrale K_1, K_2, K_3, K_4 als Funktion von $\hbar\omega'''$ wiedergegeben

Fig. 5. Dasselbe wie in Fig. 4 für $\hbar\omega_s = 8.13 \text{ MeV}$

wobei wir E mit $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ ausgewertet haben. In der Nähe des selbstkonsistenten ω''' geht diese Differenz durch 0.

Fig. 9 zeigt die Größe $6\bar{\varepsilon}_2 - 8\bar{\varepsilon}_1$ als Funktion von ω''' für verschiedene ω_s . Am selbstkonsistenten ω''' hat diese Größe ein Minimum. Dasselbe Verhalten zeigt die Gesamtenergie E .

All diese Eigenschaften sind zwar kein zwingender Beweis für die Kleinheit der störungstheoretischen Korrekturen zur Zweiteilchengleichung. Sie bilden aber — wie in Abschnitt 2 gezeigt — starke Argumente einerseits für die Brauchbarkeit der Störungstheorie auch bei

der Zweiteilchengleichung, andererseits für die innere Konsistenz des I.P.a.M.

Wir kommen nun zur Diskussion der Abhängigkeit von ω_s .

In Fig. 10 ist die jeweils selbstkonsistente Gesamtenergie als Funktion von ω_s aufgetragen. Im Fall einer exakten Lösung muß für beliebiges ω_s

$$E = E_0 + (n + \frac{3}{2}) \hbar \omega_s \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (84)$$

sein, wobei E_0 von ω_s unabhängig ist. Wenn unsere Näherung die Schwerpunktsbewegung richtig wiedergeben soll, muß für einen Bereich

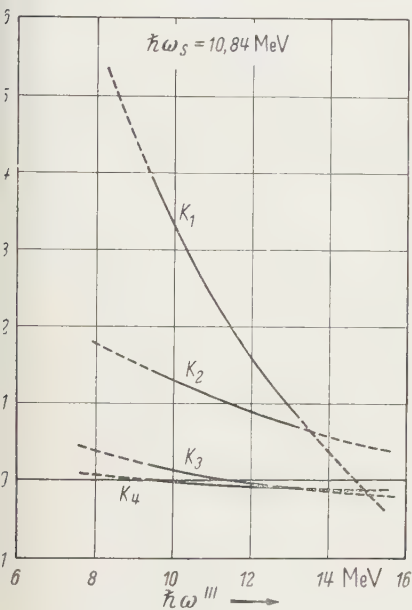


Fig. 6

Fig. 6. Dasselbe wie in Fig. 4 für $\hbar\omega_s = 10,84$ MeV

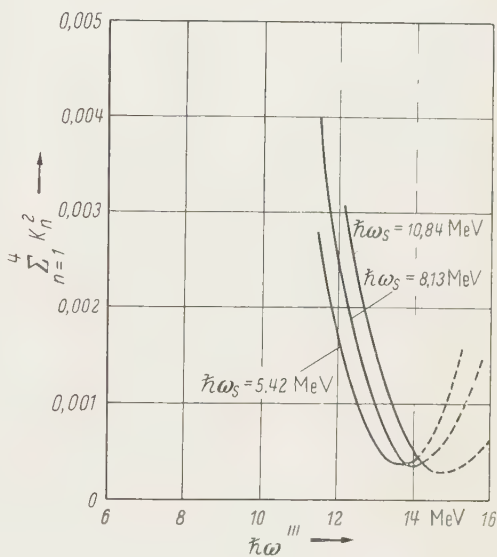


Fig. 7

Fig. 7. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist $\sum_n |K_n|^2$ für verschiedene $\hbar\omega_s$ als Funktion von $\hbar\omega'''$ aufgetragen

von ω_s das nach (30) berechnete E ebenfalls (84) erfüllen. Fig. 10 zeigt, daß für $\hbar\omega_s$ oberhalb etwa 10 bis 15 MeV E als Funktion von ω_s in eine Gerade mit der Steigung 1,5 umbiegt.

Leider haben wir für den optimalen Bereich von ω_s bisher die in die Selbstkonsistenzbedingung eingehenden Integrale nicht berechnet. (Entsprechende Rechnungen sind im Gange.) Dafür haben wir in Fig. 11 für ein festes ω''' , das den selbstkonsistenten ω''' -Werten naheliegt, die Größe $6\bar{\epsilon}_2 - 8\bar{\epsilon}_1$, die mit E fast übereinstimmt, für einen weiten Bereich von ω_s aufgetragen. Fig. 11 zeigt dasselbe Verhalten wie Fig. 10.

Besonders instruktiv ist Fig. 12, in der wir für dasselbe ω''' wie in Fig. 11

$$6\bar{e}_2 - 8\bar{e}_1 - \frac{3}{2} \hbar \omega_s, \quad 6\bar{e}_2 - 8\bar{e}_1 - \omega_s \frac{\partial}{\partial \omega_s} (6\bar{e}_2 - 8\bar{e}_1) \quad \text{und} \quad E_{\text{int}}$$

nach (31) gegen ω_s aufgetragen haben. Für das optimale ω_s sollten alle drei Kurven in Wert und Tangentenrichtung zusammenfallen. Dies ist für die beiden ersten Kurven fast ideal der Fall, was $n = 0$ beweist, E_{int} weicht

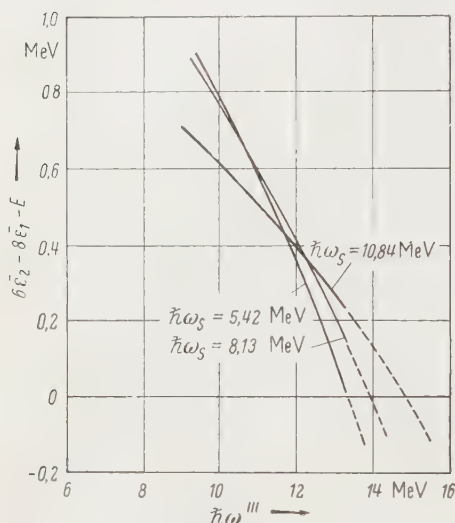


Fig. 8. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist $E - 6\bar{e}_2 - 8\bar{e}_1$ für verschiedene $\hbar\omega_s$ als Funktion von $\hbar\omega'''$ aufgetragen

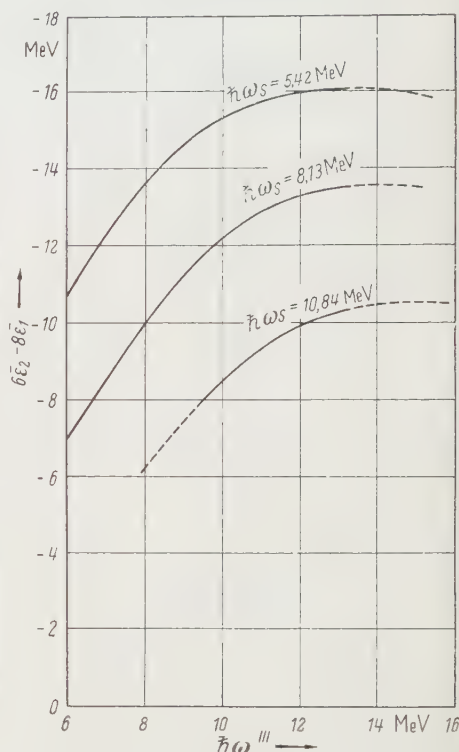


Fig. 9. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist $6\bar{e}_2 - 8\bar{e}_1$ für verschiedene $\hbar\omega_s$ als Funktion von $\hbar\omega'''$ aufgetragen

um etwa 5 % ab. Diese Diskrepanz ist nicht groß und sollte nicht ernst genommen werden, da E_{int} für den optimalen ω_s -Bereich nur extrapoliert ist und wir außerdem nicht ganz am selbstkonsistenten ω''' sind.

Das von LIPKIN¹⁴ vorgeschlagene Verfahren zur Behandlung des Schwerpunkts gestattet also in befriedigender Weise die Abspaltung der Schwerpunktsenergie. Ein interessantes und plausibles Ergebnis ist, daß das optimale ω_s praktisch gleich ω' ist, also $\omega = 0$ und daß der Schwerpunkt damit mit derselben Oszillatorkonstanten gebunden ist, wie die Einteilchenfunktionen.

Fig. 13 schließlich enthält E_{int} berechnet mit $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ als Funktion von ω''' .

Für das Dreikörperproblem ergeben sich entsprechende Kurven, auf deren Wiedergabe wir verzichten. Das Ergebnis für E_{int} stellt Fig. 14 dar.

Die Abhängigkeit von m^* ist sehr gering. Wir haben für $m^* = \frac{3}{4}m$ die Größe $6\bar{\epsilon}_2 - 8\bar{\epsilon}_1$ als Funktion von ω''' berechnet und fast dieselbe Kurve erhalten wie für $m^* = m$. Qualitativ ist das auch leicht einzusehen. Die Einführung von m^* ändert die Form der Wellenfunktionen

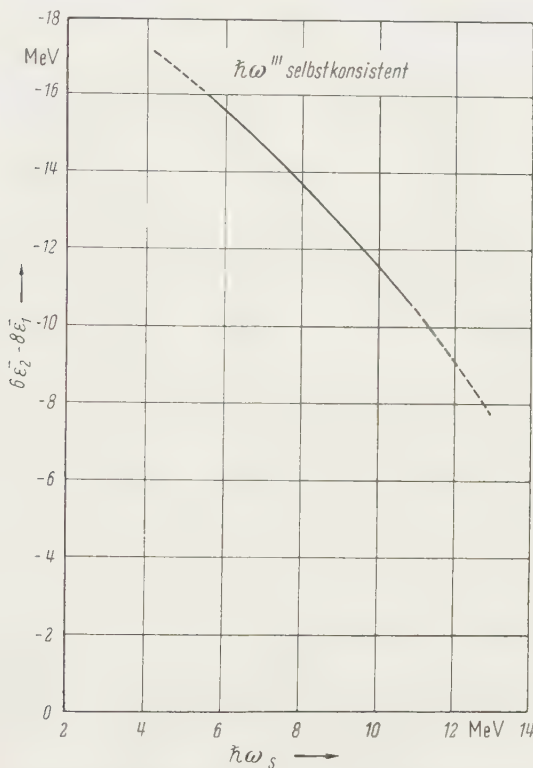


Fig. 10. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist $6\bar{\epsilon}_2 - 8\bar{\epsilon}_1$ bei selbstkonsistentem $\hbar\omega'''$ als Funktion von $\hbar\omega_s$ aufgetragen

nicht, sondern nur die Relation zwischen dem „Abfallparameter“ [vgl. (65), (66)] und den Abständen der Energieniveaus des Oszillators. Da nur ein Oszillatorzustand besetzt ist, kommt es aber hauptsächlich auf die richtige Ausdehnung der Einteilchenfunktionen an, während die Niveauabstände nur über die höheren Näherungen der Störungstheorie eingehen und eine geringe Rolle spielen. Die richtige Ausdehnung kann aber schon durch einen Parameter erreicht werden. Die obige Argumentation verliert sofort ihre Gültigkeit, wenn man zu mehr als vier Teilchen übergeht oder angeregte Zustände betrachtet.

Bei unserer bisherigen Diskussion haben wir von der Coulomb-Energie abgesehen. Das Coulomb-Potential wird die Wellenfunktion

kaum modifizieren. Im Endergebnis aber müssen wir natürlich den Term

$$\iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{y}|} \bar{\varphi}(x, y) dx dy$$

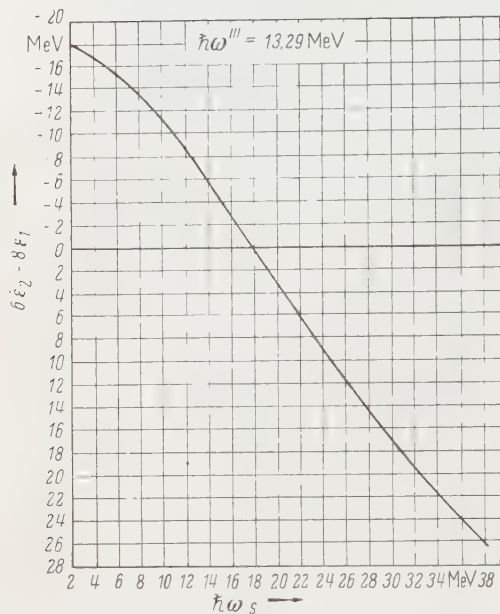


Fig. 11

Fig. 11. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist $6\bar{\epsilon}_2 - 8\bar{\epsilon}_1$ bei $\hbar\omega''' = 13,5$ MeV als Funktion von $\hbar\omega_s$ wiedergegeben

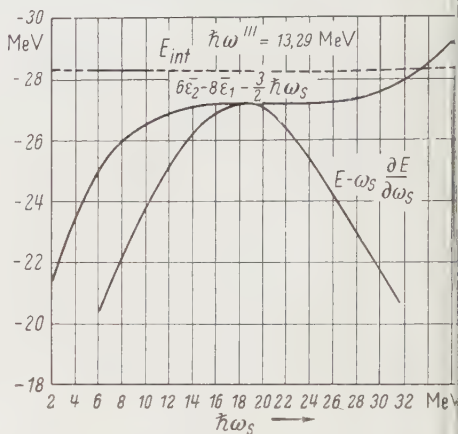


Fig. 12

Fig. 12. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ sind $6\bar{\epsilon}_2 - 8\bar{\epsilon}_1 - \frac{3}{2} \hbar\omega_s$, $E - \omega_s \frac{\partial E}{\partial \omega_s}$ und E_{int} als Funktion von $\hbar\omega_s$ für $\hbar\omega''' = 13,5$ MeV wiedergegeben

in der Bindungsenergie berücksichtigen. Den folgenden Werten liegt die Approximation durch $\iint \bar{\varphi}^2(x) \bar{\varphi}^2(y) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{y}|} dx dy$ zugrunde, die genauere Auswertung mit der $\bar{\varphi}$ -Funktion ist im Gange.

Die Resultate für die experimentell nachprüfbaren Größen sind

	berechnet	experimentell
Bindungsenergie des He^4	- 27,68 MeV	- 28,296 MeV
Bindungsenergie des H^3	- 7,09 MeV	- 8,482 MeV ¹⁸
Energiedifferenz $\text{He}^3 - \text{H}^3$	+ 0,735 MeV	+ 0,764 MeV ¹⁸
RMS-Radius des He^4	$1,75 \cdot 10^{-13}$ cm	$1,55 \cdot 10^{-13}$ cm ^{*19}
(Gauß-Verteilung)		

* Für das Dreikörperproblem haben KIKUTA u. a.^{15,16} bei vergleichbaren Parametern der Kräfte mittels eines Variationsverfahrens ähnliche Ergebnisse erhalten.

¹⁸ VERDE, M.: Handbuch der Physik, Bd. 39. Berlin: Springer 1957.

¹⁹ BLANCENBECLER, R., and R. HOFSTADTER: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II 1 10 (1956).

Die Notwendigkeit auf das optimale ω_s zu extrapolieren, da wir bisher für zu kleines ω_s gerechnet haben, bringt in den beiden ersten Werten eine Unsicherheit von etwa 1%, in den beiden letzten von etwa 5% mit sich. Daß die Coulomb-Energie besser stimmt als der Radius, liegt an der Approximation von $\bar{\psi}(x, y)$ durch $\bar{\varphi}(x)\bar{\varphi}(y)$ im Coulomb-Integral.

Die Übereinstimmung ist recht gut, auch wenn man das aus-

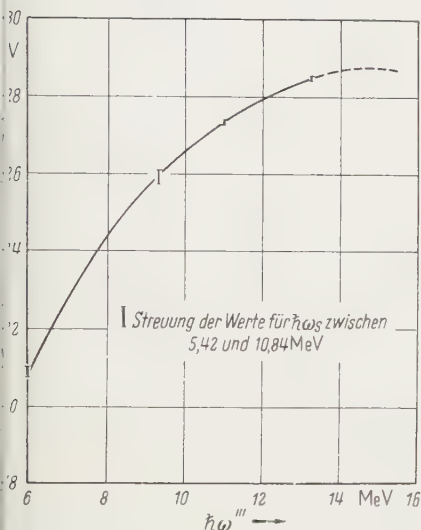


Fig. 13. Für das Vierkörperproblem und $m = m^*$ ist E_{int} als Funktion von $\hbar\omega'''$ aufgetragen

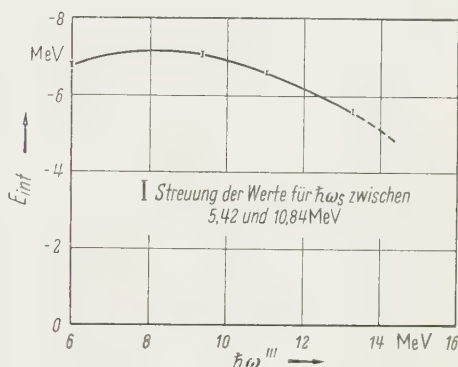


Fig. 14. Dasselbe wie in Fig. 13 für das Dreikörperproblem. Strichelungen bedeuten extrapolierte Kurventeile

gezeichnete Ergebnis beim He^4 als Zufall ansieht. Die numerischen Resultate sind recht empfindlich gegen Potentialveränderungen, für das Weißkopfsche Singulettpotential erhält man viel zu kleine Bindungsenergie (14 bzw. 1 MeV) und einen erheblich zu großen Radius. Eine Veränderung der Reichweite des Kastenpotentials von $1,5$ auf $1,4 \cdot 10^{-13}$ cm sollte die Übereinstimmung noch verbessern. Der Radius würde kleiner, die Coulomb-Energie größer und die Bindungsenergie von H^3 relativ stärker anwachsen als die von He^4 . Wir hoffen die Ergebnisse für diesen Fall bald vorlegen zu können.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die Anwendung des Modells unabhängiger Paare auf das Drei- und Vierkörperproblem überraschend gut bewährt hat. Auch die Beschreibung des Einteilchenpotentials durch einen harmonischen Oszillator ist gut brauchbar, die Schwerpunktsabseparation sauber möglich. Alle qualitativ zu erwartenden Abhängigkeiten — wie etwa der Gang mit ω''' , ω_s , V_0 , b — werden richtig wiedergegeben, die quantitativen Resultate sind für die rohe Annäherung der Kernkräfte gut. Es liegt nahe, das Verfahren auf andere

leichte Kerne und spinabhängige Kräfte zu übertragen, was allerdings mit einem erheblich größeren Rechenaufwand verbunden wäre.

Wir danken den Herren Professor Dr. J. H. D. JENSEN und Professor Dr. B. STECH, sowie Herrn Dr. F. BECK für wertvolle Diskussionen.

Anhang

1. Die allgemeine Lösung von (61) hat die Form:

$$\varphi_{nlm}(\vec{x}) = N_{nl}(\alpha) (\alpha x)^l \Phi\left(-n, \frac{3+2l}{2}, (\alpha x)^2\right) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{A.1})$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_{nl}(\alpha) = \sqrt{\frac{2\alpha^3 \Gamma(n+l+\frac{3}{2})}{n! (\Gamma(l+\frac{3}{2}))^2}}. \quad (\text{A.2})$$

Für φ_{nlm} haben wir im Text stets φ^h geschrieben.

Der Eigenwert ist

$$\varepsilon_{nl} = -V_0 - \frac{4n+2l+3}{2} \hbar\omega' \quad (\text{A.3})$$

n, l durchlaufen die ganzen Zahlen, unter Φ verstehen wir wie üblich die konfluente hypergeometrische Funktion

$$\Phi(a, c, x) = 1 + \frac{a}{c} \frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Wir benötigen die Integrale

$$L_{nlm} \equiv \int \varphi_{nlm}^*(\vec{x}) \bar{V}(x) \varphi_{000}(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (\text{A.5})$$

Sie verschwinden für $l, m \neq 0$.

Mit (49), (A.1) und (A.2) folgt

$$\left. \begin{aligned} L_n &= N_{n0}(\alpha) N_{00}(\alpha) \int_0^\infty e^{-\alpha^2 x^2} \Phi\left(-n, \frac{3}{2}, (\alpha x)^2\right) \times \\ &\times \left\{ -V_0 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 - 3\alpha^2 \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m^*} \right) + \alpha^4 x^2 \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m^*} \right) \right\} dx, \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.6})$$

und dies liefert nach ERDELYI, I.T., S. 174²⁾

$$\left. \begin{aligned} L_n &= -V_0 + \frac{3}{2\alpha^2} \frac{m\omega^2}{2} + \frac{3}{2} \alpha^2 \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*} - \frac{1}{m} \right) && \text{für } n=0 \\ &= -\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\alpha^2} \frac{m\omega^2}{2} + \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha^2 \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*} - \frac{1}{m} \right) && \text{für } n=1 \\ &= 0 && \text{für } n \geq 2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7})$$

²⁰ ERDELYI, A., W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER and F. G. TRICOMI: Tables of Integral Transforms (abgek. I.T.) Bd. 1 und Higher Transcendental Functions (abgek. H.T.F.) Bd. 1. New York: Mac Graw Hill 1953/54.

2. Zur Lösung der Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} (\lambda + \lambda_0) \vec{\psi}(\vec{\zeta}) &= -\Delta(\vec{\zeta}) \vec{\psi}(\vec{\zeta}) + \zeta^2 \vec{\psi}(\vec{\zeta}) & \zeta_4 < \zeta < \zeta_0 \\ \lambda \vec{\psi}(\vec{\zeta}) &= -\Delta(\vec{\zeta}) \vec{\psi}(\vec{\zeta}) + \zeta^2 \vec{\psi}(\vec{\zeta}) & \zeta > \zeta_0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

machen wir den Ansatz:

Im Innengebiet

$$\psi_{nlm}(\vec{\zeta}) = \frac{v_{nl}(\zeta)}{\zeta} e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad \zeta = |\vec{\zeta}|. \quad (\text{A.9})$$

Im Außengebiet

$$\psi_{nlm}(\vec{\zeta}) = \frac{\omega_{nl}(\zeta)}{\zeta} e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (\text{A.10})$$

Die Randbedingungen erfordern

$$v_{nl}(\zeta_c) = 0 \quad \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \omega_{nl}(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$v'_{nl}(\zeta_0) = \omega'_{nl}(\zeta_0) \quad v_{nl}(\zeta_0) = \omega_{nl}(\zeta_0). \quad (\text{A.12})$$

Die allgemeinste Lösung von (A.8) ist

$$\left. \begin{aligned} v_{nl}(\zeta) &= A_{nl} \zeta^{-l} \Phi\left(\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta^2\right) + \\ &+ B_{nl} \zeta^{l+1} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta^2\right), \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.13})$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_{nl}(\zeta) &= C_{nl} \zeta^{-l} \Phi\left(\frac{1-2l-\lambda}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta^2\right) + \\ &+ D_{nl} \zeta^{l+1} \Phi\left(\frac{3-2l-\lambda}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta^2\right), \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.14})$$

$D_{nl}, A_{nl}, B_{nl}, C_{nl}$ sind Konstanten.

Die Randbedingung im Unendlichen erfordert, daß ω_{nl} der Ψ -Funktion proportional ist, wobei in der üblichen Notation

$$\Psi(a, c, x) = \frac{\Gamma(1-c)}{\Gamma(a-c+1)} \Phi(a, c, x) + \frac{\Gamma(c-1)}{\Gamma(a)} x^{1-c} \Phi(a-c+1, 2-c, x) \quad (\text{A.15})$$

ist. Also

$$\frac{D_{nl}}{C_{nl}} = \frac{\Gamma\left(-\frac{2l+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3+2l-\lambda}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1-2l-\lambda}{4}\right)}. \quad (\text{A.16})$$

Die Randbedingung an der Stelle ζ_c erzwingt

$$\frac{B_{nl}}{A_{nl}} = -\zeta_c^{-(2l+1)} \frac{\Phi\left(\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_c^2\right)}{\Phi\left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_c^2\right)}. \quad (\text{A.17})$$

Der stetige Anschluß erfordert

$$\frac{C_{nl}}{A_{nl}} = \frac{\Phi\left(\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \frac{B_{nl}}{A_{nl}} \zeta_0^{2l+1} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right)}{\Phi\left(\frac{1-2l-\lambda}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \frac{D_{nl}}{C_{nl}} \zeta_0^{2l+1} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right)}. \quad (\text{A.18})$$

Schließlich setzen wir die logarithmischen Ableitungen gleich, wobei wir die Beziehung benutzen

$$\frac{d}{dx} \Phi(a, c, x) = \frac{a}{c} \Phi(a+1, c+1, x), \quad (\text{A.19})$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{1-2l} \zeta_0 \Phi\left(\frac{5-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3-2l}{2}, \zeta_0^2\right) - \right. \\ & \quad \left. \frac{l}{\zeta_0} \Phi\left(\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \\ & \quad \left. - \frac{B_{nl}}{A_{nl}} \left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{3+2l} \zeta_0^{2l+2} \Phi\left(\frac{7+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{5+2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (l+1) \zeta_0^{2l} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right) \right) \right] \times \\ & < \left[\Phi\left(\frac{1-2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{B_{nl}}{A_{nl}} \zeta_0^{2l+1} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda-\lambda_0}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right) \right]^{-1} \\ & = \left[\frac{1-2l-\lambda}{1-2l} \zeta_0 \Phi\left(\frac{5-2l-\lambda}{4}, \frac{3-2l}{2}, \zeta_0^2\right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{l}{\zeta_0} \Phi\left(\frac{1-2l-\lambda}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{D_{nl}}{C_{nl}} \left(\frac{3+2l-\lambda}{3-2l} \zeta_0^{2l+2} \Phi\left(\frac{7+2l-\lambda}{4}, \frac{5+2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (l+1) \zeta_0^{2l} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right) \right) \right] \times \\ & < \left[\Phi\left(\frac{1-2l-\lambda}{4}, \frac{1-2l}{2}, \zeta_0^2\right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{D_{nl}}{C_{nl}} \zeta_0^{2l+1} \Phi\left(\frac{3+2l-\lambda}{4}, \frac{3+2l}{2}, \zeta_0^2\right) \right]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.20})$$

Als Wurzel dieser Gleichung erhalten wir die verschiedenen Eigenwerten λ_{nl} . $\bar{\psi}(x, y)$ entsteht aus der Lösung zum tiefsten Eigenwert λ_{00} . Die noch offene Normierungskonstante wird durch (59) festgelegt.

3. Zur Berechnung der benötigten Integrale müssen wir $\varphi_{n00}(\vec{x}) \varphi_{000}(\vec{y})$ auf Relativ- und Schwerpunktskoordinaten umschreiben.

Es muß gelten:

$$\varphi_{n00}(\vec{x}) \varphi_{000}(\vec{y}) = \sum_{\nu, \mu, l, l'} B_{\nu \mu l}^n C(l'l'; 0; m m') \varphi_{\nu l m} \left(\frac{\mathbf{r}}{\sqrt{2}} \right) \varphi_{\mu l' m'} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{R} \right), \quad (\text{A.21})$$

da beide Seiten Lösungen derselben Gleichungen zum Gesamtdrehimpuls 0 sind. Der Clebsch-Gordan-Koeffizient ist

$$C(l'l'; 0; m m') = \frac{(-1)^{l+m}}{\sqrt{2l+1}} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (\text{A.22})$$

Da wir stets Integrale mit kugelsymmetrischen Ausdrücken im Relativ- und Schwerpunktsystem zu bilden haben, interessiert nur $l=l'=0$. Die Bedingung,

daß linke und rechte Seite von (A.21) Lösungen zur gleichen Energie darstellen, ergibt:

$$4n + 6 = 4\nu + 3 + 2l + 4\mu + 3 + 2l'. \quad (\text{A.23})$$

Also für $l = l' = 0$

$$n = \nu + \mu. \quad (\text{A.24})$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten $B_{\nu\mu 0}^n \equiv B_{\nu}^n$ setzen wir $\vec{x} = \vec{y}$, also $\mathbf{r} = 0$, $\mathfrak{R} = \vec{x}$. In (A.21) fallen alle Terme mit $l \neq 0$ weg und es verbleibt die Bestimmungsgleichung

$$\left\{ \begin{aligned} & \sqrt{\frac{8\alpha^3}{\pi}} \frac{(n + \frac{1}{2})!}{n!} \sqrt{\frac{8\alpha^3}{\pi}} \left(\frac{1}{2}\right)! \Phi\left(-n, \frac{3}{2}, (\alpha x)^2\right) \\ & - \sum_{\nu=0}^n B_{\nu}^n \left[\frac{S}{\pi} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\right)^3 \frac{(\nu + \frac{1}{2})!}{\nu!} \sqrt{\frac{S}{\pi}} \left(\sqrt{2}\alpha\right)^3 \frac{(n - \nu + \frac{1}{2})!}{(n - \nu)!} \right] \\ & \times \Phi\left(-\nu, \frac{3}{2}, 0\right) \Phi\left(\nu - n, \frac{3}{2}, 2\alpha^2 x^2\right). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.25})$$

Durch Potenzreihenentwicklung der Φ -Funktion erhält man nach einigen Umformungen durch Koeffizientenvergleich:

$$\left(\begin{matrix} n + \frac{1}{2} \\ n - k \end{matrix} \right) \left[\frac{n! \frac{1}{2}!}{(n - k)!} \right] \frac{1}{2^k} = \sum_{\nu=0}^n B_{\nu}^n \left(\begin{matrix} n - \nu + \frac{1}{2} \\ n - \nu - k \end{matrix} \right) \sqrt{\frac{(n - \nu)! (\nu + \frac{1}{2})!}{\nu! (n - \nu + \frac{1}{2})!}}. \quad (\text{A.26})$$

Um die Gleichung nach B_{ν}^n aufzulösen, multiplizieren wir mit $(-1)^{k - n + \nu} \binom{k + \frac{1}{2}}{k - n + \nu}$ und summieren über k . Es folgt

$$B_{\nu}^n \sqrt{\frac{(n - \nu)! (\nu + \frac{1}{2})!}{\nu! (n - \nu + \frac{1}{2})!}} = \sqrt{\frac{n! \frac{1}{2}!}{(n + \frac{1}{2})!}} \frac{1}{2^n} \binom{n + \frac{1}{2}}{\nu}. \quad (\text{A.27})$$

Also

$$B_{\nu}^n = \frac{1}{2^n} \sqrt{\frac{n! (n + \frac{1}{2})! \frac{1}{2}!}{\nu! (n - \nu + \frac{1}{2})! (n - \nu)! (\nu + \frac{1}{2})!}}. \quad (\text{A.28})$$

4. Um Orthogonalitätsrelationen ausnutzen zu können, brauchen wir den Zusammenhang der Oszillatorfunktionen $\varphi_{n00}(p, x)$ und $\varphi_{\sigma 00}(q, x)$, wo p und q Zahlenkoeffizienten sind. Es muß gelten

$$\varphi_{n00}(p, \vec{x}) = \sum_{\sigma} C_{\sigma}^n \left(\frac{p}{q} \right) \varphi_{\sigma 00}(q, \vec{x}), \quad (\text{A.29})$$

denn bei der Entwicklung können nur s -Funktionen auftreten. Die Entwicklungskoeffizienten berechnen sich aus:

$$\left\{ \begin{aligned} C_{\sigma}^n \left(\frac{p}{q} \right) &= \int \varphi_{\sigma 00}^*(q, \vec{x}) \varphi_{n00}(p, \vec{x}) d\vec{x} \\ &= \sqrt{\frac{8p^3}{\pi}} \frac{(n + \frac{1}{2})!}{n!} \frac{8q^3 (\sigma + \frac{1}{2})!}{\pi \sigma!} \times \\ &\times \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(p^2 + q^2)x^2} \Phi\left(-n, \frac{3}{2}, p^2 x^2\right) \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, q^2 x^2\right) x^2 dx. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.30})$$

Den Wert des Integrals entnehmen wir ERDELYI, I.T., S. 175 und erhalten

$$C_{\sigma}^n \left(\frac{p}{q} \right) = (-1)^n \left(\frac{2pq}{p^2 + q^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(n + \sigma + \frac{1}{2})!}{\sqrt{(n + \frac{1}{2})! (\sigma + \frac{1}{2})! n! \sigma!}} \times \\ \times \left(\frac{p^2 - q^2}{p^2 + q^2} \right)^{n + \sigma} F \left(-n, -\sigma, -n - \sigma - \frac{1}{2}, \left(\frac{p^2 + q^2}{p^2 - q^2} \right)^2 \right). \quad (A.31)$$

F bedeutet die normale hypergeometrische Funktion.

5. Wir sind nun in der Lage, die Integrale vom Typ

$$K_n = \iint \varphi_{n00}^*(\vec{x}) \varphi_{000}(\vec{y}) \bar{\varphi}(x, y) dx dy \quad (A.32)$$

zu berechnen. Durch Umformung auf Relativ- und Schwerpunktskoordinaten folgt:

$$K_n = \sum_{\nu=0}^n B_{\nu}^n \int \varphi_{n-\nu 00}^* \left(\sqrt{2a} \Re \right) \varphi_{000}(\beta \Re) d^3 \Re \int \varphi_{\nu 00}^* \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \mathbf{r} \right) \bar{\varphi}_{000}(\gamma \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (A.33) \\ = \sum_{\nu=0}^n B_{\nu}^n C_0^{n-\nu} \left(\sqrt{\tau} \right) \int \varphi_{\nu 00}^* \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \mathbf{r} \right) \bar{\varphi}_{000}(\gamma \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$

mit

$$\tau = \frac{2\alpha^2}{\beta^2} \quad (A.34)$$

und nach (A.31)

$$C_0^n \left(\sqrt{\tau} \right) = (-1)^n \left(\frac{2}{\tau + 1} \sqrt{\tau} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(n - \nu + \frac{1}{2})!}{(n - \nu)! \frac{1}{2}!} \left(\frac{\tau - 1}{\tau + 1} \right)^{n - \nu}. \quad (A.35)$$

Das Integral über die Relativkoordinaten können wir umschreiben

$$\int \varphi_{\nu 00}^* \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \mathbf{r} \right) \bar{\varphi}_{000}(\gamma \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \sum_{\sigma} C_{\sigma}^{\nu} \left(\sqrt{\tau'} \right) \int \varphi_{\sigma 00}^*(\gamma \mathbf{r}) \bar{\varphi}_{000}(\gamma \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \\ = \sum_{\sigma} C_{\sigma}^{\nu} \left(\sqrt{\tau'} \right) \frac{N_{\sigma 0}(\gamma) A_{00}}{\gamma^3} \int_0^{\infty} e^{-\zeta^2} \Phi \left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2 \right) \chi(\zeta) \zeta d\zeta, \quad (A.36)$$

wobei

$$\tau' = \frac{\alpha^2}{2\gamma^2} \quad (A.37)$$

und

$$\chi(\zeta) = \begin{cases} \Phi \left(\frac{1 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{1}{2}, \zeta^2 \right) + \frac{B_{00}}{A_{00}} \zeta \Phi \left(\frac{3 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{3}{2}, \zeta^2 \right) & \zeta_c < \zeta < \zeta_0 \\ \frac{C_{00}}{A_{00}} \left[\Phi \left(\frac{1 - \lambda}{4}, \frac{1}{2}, \zeta^2 \right) + \frac{D_{00}}{C_{00}} \zeta \Phi \left(\frac{3 - \lambda}{4}, \frac{3}{2}, \zeta^2 \right) \right] & \zeta > \zeta_0 \\ = 0 & \text{für } \zeta < \zeta_c \end{cases} \quad (A.38)$$

ist.

Wir nennen das Integral

$$\int_0^{\infty} e^{-\zeta^2} \Phi \left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2 \right) \chi(\zeta) \zeta d\zeta \equiv I(-\sigma, \infty) \quad (A.39)$$

und erhalten für K_n

$$K_n = \sum_{\nu=0}^n \sum_{\sigma} B_{\nu}^n C_0^{n-\nu} \left(\sqrt{\tau} \right) C_{\sigma}^{\nu} \left(\sqrt{\tau'} \right) I(-\sigma, \infty) \frac{N_{\sigma 0}(\gamma) A_{00}}{\gamma^3}. \quad (A.40)$$

Die Summe über ν können wir ausführen. Es ist unter Benutzung einer Transformationsformel für die hypergeometrische Funktion (vgl. ERDELYI HTF I, S. 108)

$$S \equiv \sum_{\nu=0}^n B_{\nu}^n C_0^{n-\nu} (\sqrt{\tau}) C_{\sigma}^{\nu} (\sqrt{\tau'}) \left\{ \begin{aligned} &= \frac{(-1)^n}{2^n} \left(\frac{2}{\tau+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\tau'+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left| \frac{n! (n+\frac{1}{2})! (\sigma+\frac{1}{2})!}{\sigma! \frac{1}{2}! \frac{1}{2}!} \left(\frac{\tau'-1}{\tau'+1} \right)^{\sigma} \left(\frac{\tau-1}{\tau+1} \right)^n \right. \\ &\quad \times \sum_{\nu} \frac{1}{\nu! (n-\nu)!} \left(\frac{\tau'-1}{\tau'+1} \frac{\tau+1}{\tau-1} \right)^{\nu} F \left(-\nu, -\sigma, \frac{3}{2}, -\frac{4\tau'}{(\tau'-1)^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.41})$$

und dies läßt sich nach Potenzreihenentwicklung der hypergeometrischen Funktion und Ausführung von Binomialsummen umschreiben in

$$S = \frac{(-1)^n}{2^n} \left(\frac{2}{\tau+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\tau'+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left| \frac{n! (n+\frac{1}{2})! (\sigma+\frac{1}{2})!}{\sigma! \frac{1}{2}! \frac{1}{2}!} \left(\frac{\tau'-1}{\tau'+1} \right)^{\sigma} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\tau-1}{\tau+1} \right)^n \left(\frac{2(\tau\tau'-1)}{(\tau'+1)(\tau-1)} \right)^n \frac{1}{n!} F \left(-n, -\sigma, \frac{3}{2}, \frac{-2\tau'(\tau+1)}{(\tau'-1)(\tau\tau'-1)} \right) \right\} \quad (\text{A.42})$$

Für $n=0$ soll das Integral 1 werden.

Dies ergibt

$$A_{00} = \left(\frac{2}{\tau+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\tau'+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left| \frac{\gamma^3 \cdot \frac{1}{2}!}{2} \frac{1}{Q} \right| \quad (\text{A.43})$$

mit

$$Q = \sum_{\sigma} \left(\frac{\tau'-1}{\tau'+1} \right)^{\sigma} \left(\frac{\sigma+\frac{1}{2}}{\sigma} \right) I(-\sigma, \infty). \quad (\text{A.44})$$

Setzen wir dies in (A.40) ein, so folgt:

$$K_n = \left(\frac{1-\tau\tau'}{(\tau'+1)(\tau+1)} \right)^n \left| \sqrt{\frac{n+\frac{1}{2}}{n}} \frac{1}{Q} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\sigma} F \left(-n, -\sigma, \frac{3}{2}, \frac{-2\tau'(\tau+1)}{(\tau'-1)(\tau\tau'-1)} \right) \left(\frac{\sigma+\frac{1}{2}}{\sigma} \right) I(-\sigma, \infty) \left(\frac{\tau'-1}{\tau'+1} \right)^{\sigma} \right| \quad (\text{A.45})$$

Da τ' nahe bei 1 liegt, konvergiert die Summe über σ rapid. Man überzeugt sich leicht, daß der maximale Beitrag immer für $n=\sigma$ erfolgt, daß die Größe dieser Beiträge mit etwa $\frac{1}{2^n}$ abnimmt, und daß wegen der Kleinheit von $\frac{\tau'-1}{\tau'+1}$ der maximale Beitrag den Hauptanteil von K_n liefert.

6. Die Berechnung von

$$J_n = \iint \varphi_{n00}^*(\vec{x}) \varphi_{000}^*(\vec{y}) u(x, y) \bar{\psi}(x, y) dx dy \quad (\text{A.46})$$

geht nun analog. Wir definieren

$$I(-\sigma, \xi_0) = \int_0^{\xi_0} e^{-\xi^2} \Phi(-\sigma, \frac{3}{2}, \xi^2) \chi(\xi) \xi d\xi \quad (\text{A.47})$$

und

$$\bar{I}(-\sigma, \infty) = \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \Phi(-\sigma, \frac{3}{2}, \xi^2) \chi(\xi) \xi^3 d\xi \quad (\text{A.48})$$

und spalten auf

$$J_n = J_n^{HC} + J_n^A + J_n^S \quad (\text{A.49})$$

in die Beiträge vom hard-core, vom Schwerpunktanteil und vom attraktiven Potential. Es folgt sofort (Vierkörperproblem)

$$J_n^A = -V_0 \left(\frac{1 - \tau \tau'}{(\tau' + 1)(\tau + 1)} \right)^n \left[\binom{n + \frac{1}{2}}{n} \frac{1}{Q} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\sigma} F \left(-n, -\sigma, \frac{3}{2}, \frac{-2\tau'(\tau + 1)}{(\tau' - 1)(\tau' \tau - 1)} \right) \binom{\sigma + \frac{1}{2}}{\sigma} I(-\sigma, \zeta_0) \left(\frac{\tau' - 1}{\tau' + 1} \right)^{\sigma} \right] \quad (\text{A.50})$$

$$J_n^S = \frac{m\omega_0^2}{8\gamma^2} \left(\frac{1 - \tau \tau'}{(\tau' - 1)(\tau - 1)} \right)^n \left[\binom{n - \frac{1}{2}}{n} \frac{1}{Q} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\sigma} F \left(-n, -\sigma, \frac{3}{2}, \frac{-2\tau'(\tau + 1)}{(\tau' - 1)(\tau' \tau - 1)} \right) \binom{\sigma + \frac{1}{2}}{\sigma} \bar{I}(-\sigma, \infty) \left(\frac{\tau' - 1}{\tau' + 1} \right)^{\sigma} \right] \quad (\text{A.51})$$

Der hard-core Beitrag muß gesondert untersucht werden. Innerhalb des hard-cores ist $\psi(\gamma \mathbf{r})$ Null, $v(r)$ unendlich. Das Produkt ist, wie man der Differentialgleichung (77) entnimmt, im Innern des hard-cores Null, hat aber am Rand eine Singularität vom Charakter einer δ -Funktion wegen des Sprunges der Ableitung von $\psi(\gamma r)$.

Wir haben

$$\left. \begin{aligned} & \int_{r_c - \varepsilon}^{r_c + \varepsilon} \varphi_{v00}^* \left(\frac{\alpha \mathbf{r}}{\sqrt{2}} \right) v(r) \psi_{000}(\gamma \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \\ &= N_{v0} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \right) e^{-\frac{1}{4} \alpha^2 r_c^2} \Phi \left(-\nu, \frac{3}{2}, \frac{\alpha^2 r_c^2}{2} \right) \cdot \int_{r_c - \varepsilon}^{r_c + \varepsilon} v(r) \frac{v_{00}(\gamma r)}{\gamma r} e^{-\frac{1}{2} \gamma^2 r^2} r^2 dr. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.52})$$

Aus (84) können wir entnehmen

$$\left. \begin{aligned} & \int_{r_c - \varepsilon}^{r_c + \varepsilon} v(r) \frac{v_{00}(\gamma r)}{\gamma r} e^{-\frac{1}{2} \gamma^2 r^2} r^2 dr = \frac{\hbar^2}{\gamma m} \zeta_c e^{-\frac{1}{2} \zeta_c^2} \left(\frac{dv_{00}(\zeta)}{d\zeta} \right)_{\zeta = \zeta_c + \varepsilon} \\ &= \frac{\hbar^2}{m\gamma} \zeta_c e^{-\frac{1}{2} \zeta_c^2} A_{00} \left\{ (1 - \lambda - \lambda_0) \zeta_c \Phi \left(\frac{5 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{3}{2}, \zeta_c^2 \right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{B_{00}}{A_{00}} \left[\frac{3 - \lambda - \lambda_0}{3} \zeta_c^2 \Phi \left(\frac{7 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{5}{2}, \zeta_c^2 \right) + \Phi \left(\frac{3 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{3}{2}, \zeta_c^2 \right) \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.53})$$

Für den gesamten hard-core Beitrag folgt dann

$$\left. \begin{aligned} J_n^{HC} &= \left[\binom{n + \frac{1}{2}}{n} \left(\frac{\tau' + 1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} (\tau' + 1) \zeta_c^2} \left(\frac{1}{\tau + 1} \right)^n \Phi \left(-n, \frac{3}{2}, \frac{1 + \tau}{2} \tau' \zeta_c^2 \right) \times \right. \\ & \quad \times \frac{\hbar \omega'''}{2} \frac{1}{Q} \zeta_c \left\{ (1 - \lambda - \lambda_0) \zeta_c \Phi \left(\frac{5 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{3}{2}, \zeta_c^2 \right) + \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{B_{00}}{A_{00}} \left[\frac{3 - \lambda - \lambda_0}{3} \zeta_c^2 \Phi \left(\frac{7 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{5}{2}, \zeta_c^2 \right) + \Phi \left(\frac{3 - \lambda - \lambda_0}{4}, \frac{3}{2}, \zeta_c^2 \right) \right] \right\} \right] \quad (\text{A.54}) \end{aligned} \right\}$$

Dieser Term verkörpert physikalisch, die durch die Korrelationen erzeugte zusätzliche kinetische Energie.

7. Wir müssen noch die Integrale $I(-\sigma, \zeta_0)$ usw. berechnen. Es ist

$$\left(4\sigma + 3 - \zeta^2\right) \zeta e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) = -\frac{d^2}{d\zeta^2} \zeta \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \quad (\text{A.55})$$

und für $\zeta < \zeta_0$

$$(\lambda + \lambda_0 - \zeta^2) \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} = -\frac{d^2}{d\zeta^2} \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2}, \quad (\text{A.56})$$

wie man aus den Differentialgleichungen für $\varphi_{\sigma 00}$ und $\bar{\psi}(r)$ abliest. Deshalb ist

$$\left. \begin{aligned} & (\lambda + \lambda_0 - 4\sigma - 3) \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) \\ &= \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \frac{d^2}{d\zeta^2} \zeta \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} - \\ & \quad - \zeta e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) \frac{d^2}{d\zeta^2} \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \\ &= \frac{d}{d\zeta} \left[\chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \frac{d}{d\zeta} \zeta \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} - \right. \\ & \quad \left. - \zeta e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) \frac{d}{d\zeta} \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.57})$$

und nach unbestimmter Integration

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^z e^{-\zeta^2} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) \chi(\zeta) e^{-\frac{1}{2}\zeta^2} d\zeta \\ &= \frac{e^{-z^2}}{\lambda + \lambda_0 - 4\sigma - 3} \left\{ \chi(z) \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, z^2\right) + \chi(z) z \frac{d}{dz} \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, z^2\right) - \right. \\ & \quad \left. - z \Phi\left(-\sigma, \frac{3}{2}, z^2\right) \frac{d}{dz} \chi(z) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.58})$$

Zur Berechnung von \bar{I} machen wir Gebrauch von der Beziehung (ERDELYI HTF I, S. 254)

$$z \Phi(a, c, z) = a \Phi(a+1, c, z) + (a-c) \Phi(a-1, c, z) + (c-2a) \Phi(a, c, z). \quad (\text{A.59})$$

Die Ausrechnung der benötigten drei Integrale ist nun ohne weiteres möglich.

8. Die von uns berechneten Integrale reichen aus, um E und E_{int} auszuwerten. Bei der Berechnung von E_{int} ist zu bedenken, daß

$$\left. \begin{aligned} & \iint \bar{\varphi}^*(x) \bar{\varphi}^*(y) \vec{V}(x) \vec{V}(y) \bar{\psi}(x, y) dx dy \\ &= \iint \varphi_{000}^* \left(\frac{1}{2} \alpha \Re \right) \varphi_{000} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} r \right) \left(\frac{1}{4} \Delta(\Re) - 1(r) \right) \varphi_{000}(\beta \Re) \varphi_{000}(\beta r) d^3 r d^3 \Re \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.60})$$

ist und das Integral über die Δ -Funktion mittels der Differentialgleichung auf bereits berechnete Integrale zurückgeführt werden kann.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode

Von

G. FRICKE*, H. KOPFERMANN und S. PENSELIN

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. November 1958)

Mit einer magnetischen Atomstrahlresonanzapparatur wurden in den beiden Grundzuständen $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Y^{89} -Atoms Hochfrequenz-Übergänge zwischen den Zeeman-Komponenten verschiedener Hyperfeinstrukturterme ($\Delta F = 1$ -Übergänge) bei Magnetfeldern zwischen 10 und 15 Gauss und Übergänge zwischen den Zeeman-Komponenten eines einzelnen Hyperfeinstrukturterms ($\Delta F = 0$ -Übergänge) bei Feldstärken zwischen 470 und 490 Gauss gemessen. Hieraus ließen sich die magnetischen Hfs-Aufspaltungsfaktoren („ A -Faktoren“) der beiden Grundzustände wie folgt bestimmen:

$$A(^2D_{3/2}) = - (57,217 \pm 0,015) \text{ MHz}$$

$$A(^2D_{5/2}) = - (28,749 \pm 0,030) \text{ MHz}.$$

Der Yttrium-Atomstrahl wurde mit einem Universaldetektor nachgewiesen.

A. Einleitung

Die Hyperfeinstruktur(Hfs)-Aufspaltungen der beiden Grundzustände des neutralen Y^{89} -Atoms $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ (Elektronenkonfiguration $4d\ 5s^2$) sind so klein, daß sie mit optisch-interferometrischen Methoden nicht direkt aufgelöst werden konnten. Aus einem aufgelösten angeregten Elektronenzustand des Y-I-Spektrums¹ und aus der Resonanzlinie $5s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{3/2}$ des Y-III-Spektrums² konnte die Kerndrehimpulsquantenzahl des Y^{89} -Kerns zu $I = 1/2$ sichergestellt werden. Eine Abschätzung der Hfs-Aufspaltung der beiden Grundzustände des neutralen Atoms¹ ergab für den $^2D_{3/2}$ -Term $0,005\text{ cm}^{-1}$ ($\hat{=} 150\text{ MHz}$) und für den $^2D_{5/2}$ -Term $0,004\text{ cm}^{-1}$ ($\hat{=} 120\text{ MHz}$). Das magnetische Kerndipolmoment dieses Reinelementes wurde durch kernmagnetische Induktionsmessungen zu $-(0,136825 \pm 0,000004)$ Kernmagnetonen bestimmt³.

* Jetzt: Institut für Technische Kernphysik, T. H. Darmstadt.

¹ KUHN, H., and G. K. WOODGATE: Proc. Phys. Soc. Lond. **63**, 830 (1950).

² CRAWFORD, M. F., and N. OLSON: Phys. Rev. **76**, 1528 (1949).

³ BRUN, E., J. OESER, H. H. STAUB and C. G. TELSCHOW: Phys. Rev. **93**, 172 (1954).

Nach Fertigstellung einer im hiesigen Institut in den letzten Jahren aufgebauten Rabischen Atomstrahlresonanzapparatur⁴, die mit einem Universaldetektor^{5,6} versehen ist, schien es uns am besten, mit einem relativ einfachen Objekt wie dem Y^{89} zu beginnen, das keine elektrische Quadrupolwechselwirkung mit der Elektronenhülle (wegen $I = 1/2$) besitzt und infolge seiner geringen Zahl von Zeeman-Niveaus der Elektronengrundzustände — es sind insgesamt 20 — ein möglichst großes Resonanzsignal verspricht.

Über die Ergebnisse unserer Messungen wurde bereits berichtet^{7,8}. Die vorliegende Mitteilung beschreibt die Ermittlung der magnetischen Hfs-Aufspaltungsfaktoren beider Grundzustände des Y^{89} -I-Spektrums. Die anschließende Arbeit⁹ gibt Auskunft über die Bestimmung der g_J -Faktoren der beiden Grundzustände des Y^{89} . Der allgemeine Aufbau der Apparatur wird demnächst veröffentlicht⁴. In der vorliegenden Arbeit werden nur solche Einzelheiten der Apparatur beschrieben, die für die Messungen am Yttrium spezifisch sind.

B. Theorie und Meßmethode

Die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle, die beim Y^{89} in Betracht kommt, ist die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kerndipolmoment μ_I und dem Magnetfeld der Elektronenhülle am Kernort $\overline{H}(0)$. Die Energie W_F eines einzelnen Hfs-Terms ist gegeben durch¹⁰

$$W_F = W_J + \frac{\hbar A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]^* \quad (1)$$

W_J ist die Energie des Feinstrukturterms, A der magnetische Aufspaltungsfaktor („ A -Faktor“) und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum.

Für A gilt die Beziehung¹⁰

$$A = \frac{\mu_I \overline{H}(0)}{\hbar I J} \quad (2)$$

Nach (1) betragen die Hfs-Aufspaltungen δW_0 der beiden 2D -Terme $\delta W_0 = \frac{\hbar A}{2} (2J+1)$, d.h. $2\hbar A(^2D_{3/2})$ und $3\hbar A(^2D_{5/2})$.

* A hat hier, abweichend von dem unter¹⁰ zitierten Buch, aus praktischen Gründen durch Einfügen des Planckschen Wirkungsquantums \hbar die Dimension einer Frequenz.

⁴ EHRENSTEIN, D. V., G. FRICKE u. P. PIETSCH: Erscheint demnächst in Z. Physik.

⁵ WESSEL, G., and H. LEW: Phys. Rev. **92**, 641 (1953).

⁶ FRICKE, G.: Z. Physik **141**, 166 (1955).

⁷ EHRENSTEIN, D. V., G. FRICKE, H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN: Naturwiss. **44**, 255 (1957).

⁸ FRICKE, G., H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN: Naturwiss. **45**, 237 (1958).

⁹ PENSELIN, S.: Z. Physik **154**, 231 (1959).

¹⁰ KOPFERMANN, H.: Kernmomente, 2. Aufl. Frankfurt a.M. 1956.

In einem zusätzlichen äußeren Magnetfeld H spalten die Hfs-Terme in ihre einzelnen Zeeman-Komponenten auf. Die qualitative Abhängigkeit der Zeeman-Terme von H ist in Fig. 1 für den ${}^2D_{3/2}$ -Term und in Fig. 2 für den ${}^2D_{5/2}$ -Term dargestellt.

Für den exakten Verlauf der Energie W der einzelnen Terme in Abhängigkeit von H und A erhält man nach allgemeinen Formeln von GOUDSMIT und BACHER¹¹ die nachstehenden Gleichungen für den Fall $I = 1/2$:

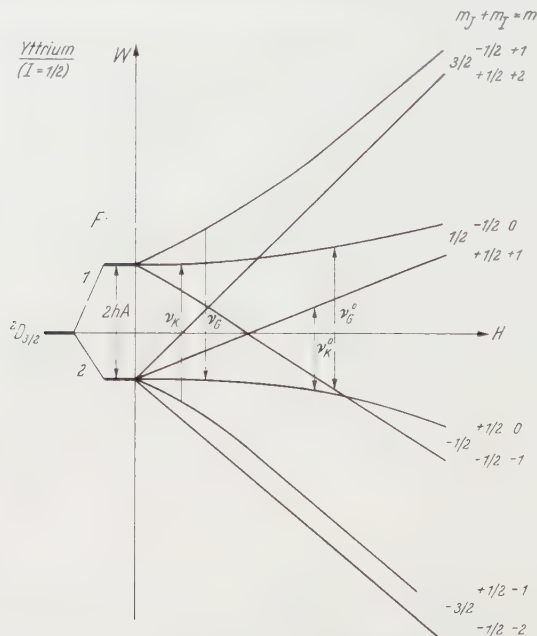


Fig. 1. Qualitativer Verlauf der Zeeman-Hfs-Terme des ${}^2D_{3/2}$ -Zustandes von Yttrium in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld

a) Für die magnetische Quantenzahl $m = +(J - 1/2) \dots -(J - 1/2)$ gilt:

$$W = W_J - \frac{\delta W_0}{2(2J+1)} + m g_J \mu_B H \pm \frac{\delta W_0}{2} \sqrt{1 - \frac{4m}{2J+1} x + x^2}, \quad (3a)$$

+ steht für $F = J + 1/2$,

- steht für $F = J - 1/2$.

b) Für $m = \pm(J + 1/2)$ gilt:

$$W = W_J + \frac{J \delta W_0}{(2J+1)} \pm \left(\frac{1}{2} g'_I + J g_J \right) \mu_B H. \quad (3b)$$

Hierbei ist:

$$x = \frac{(g_J - g'_I) \mu_B H}{\delta W_0}, \quad \vec{J} g_J = -\vec{\mu}_J, \quad \vec{I} g'_I = -\vec{\mu}_I.$$

¹¹ GOUDSMIT, S., and R. F. BACHER: Phys. Rev. **34**, 1499 (1929).

$\vec{\mu}_J$ und $\vec{\mu}_I$ sind die magnetischen Dipolmomente von Hülle und Kern in Bohrschen Magnetonen (μ_B).

Diese Formeln gehen aus der Breit-Rabi-Formel¹² (der entsprechenden Formel für den Fall $J = 1/2$ und $I \neq 0$) hervor, wenn man in dieser I durch J , g_J durch g'_I und g'_I durch g_J ersetzt.

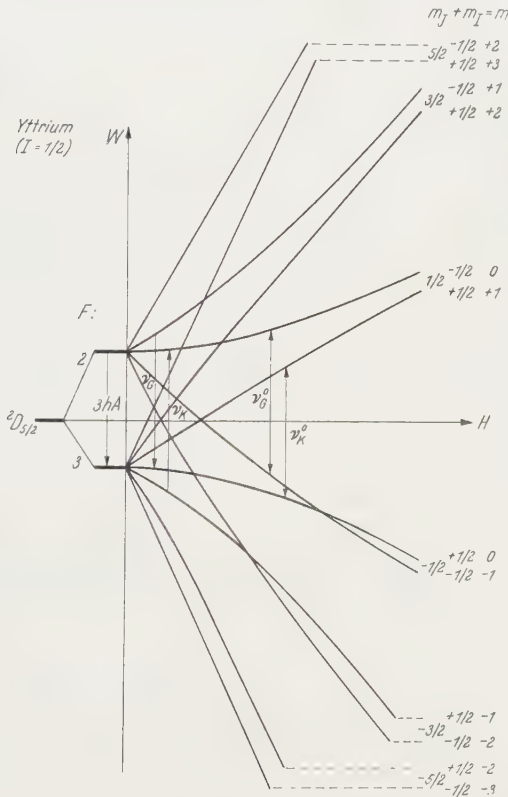


Fig. 2. Qualitativer Verlauf der Zeeman-Hfs-Terme des $^2D_{5/2}$ -Zustandes von Yttrium in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld

Wie in Abschnitt C gezeigt wird, können bei der gewählten speziellen Einstellung der Atomstrahl-Resonanzapparatur die in Fig. 1 und 2 eingezeichneten Übergänge zwischen den Zeeman-Termen verschiedener Hfs-Terme ($\Delta F = 1$ -Übergänge) und zwischen Zeeman-Termen eines einzelnen Hfs-Terms ($\Delta F = 0$ -Übergänge) nachgewiesen werden. Die Magnetfeldabhängigkeit der Frequenzen dieser Übergänge ergibt sich aus (3 a) und (3 b) wie folgt:

¹² BREIT, G., and I. I. RABI: Phys. Rev. **38**, 2082 (1931).

${}^2D_{3/2}$ -Term:

$$(F, m) \leftrightarrow (F', m')$$

$$\nu_G({}^2D_{3/2}) = (1, -1) \rightarrow (2, 0) = U + \sqrt{A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_K({}^2D_{3/2}) = (2, -1) \rightarrow (1, 0) = U - \sqrt{A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_G^0({}^2D_{3/2}) = (1, 0) \leftrightarrow (1, -1) = U - \sqrt{A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} - \sqrt{A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_K^0({}^2D_{3/2}) = (2, 0) \leftrightarrow (2, 1) = U - \sqrt{A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{A^2 + \frac{U^2}{4}}$$

$$\left(U = \frac{1}{h} g_J({}^2D_{3/2}) \cdot \mu_B \cdot H, \quad A = A\text{-Faktor des } {}^2D_{3/2}\text{-Terms.} \right)$$

 ${}^2D_{5/2}$ -Term:

$$\nu_G({}^2D_{5/2}) = (2, -1) \rightarrow (3, 0) = U + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_K({}^2D_{5/2}) = (3, -1) \rightarrow (2, 0) = U + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_G^0({}^2D_{5/2}) = (2, 0) \leftrightarrow (2, -1) = U - \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\nu_K^0({}^2D_{5/2}) = (3, 1) \leftrightarrow (3, 0) = U - \sqrt{\frac{9}{4}A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4}} + \sqrt{\frac{9}{4}A^2 + \frac{U^2}{4}},$$

$$\left(U = \frac{1}{h} g_J({}^2D_{5/2}) \cdot \mu_B \cdot H, \quad A = A\text{-Faktor des } {}^2D_{5/2}\text{-Terms.} \right)$$

Hierbei wurden die Glieder mit $g'_I \mu_B H$ nicht berücksichtigt, da diese bei den verwendeten Feldstärken im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen sind.

Mißt man die in Fig. 1 und 2 eingezeichneten Frequenzen ν_G und ν_K der $\Delta F = 1$ -Übergänge eines Terms bei gleichem Magnetfeld, so erhält man zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten A und U , aus denen sich A berechnen läßt. Zur Bestimmung von A ist also keine Absolutmessung des Magnetfeldes erforderlich. Es wurden daher zur Messung der A -Faktoren bei beiden Grundzuständen die zwei $\Delta F = 1$ -Übergänge bei jeweils gleichem Magnetfeld (H zwischen 10 und 15 Gauss) gemessen. Eine Kontrolle dieser Werte ergab sich aus der in gleicher Weise durchgeführten Messung der $\Delta F = 0$ -Übergänge beider Terme (ν_G^0 und ν_K^0 in Fig. 1 und 2) bei höherem Magnetfeld (H zwischen 470 und 490 Gauss).

C. Apparatur

1. Prinzip der Anordnung

Um ein günstiges Signal-Rauschverhältnis beim Nachweis der Resonanz zu erhalten, waren die Inhomogenitäten der beiden ablenkenden Magnetfelder (A - und B -Feld) vor und hinter dem homogenen Magnet-

feld (C -Feld) bei allen Messungen parallel gerichtet, so daß nur solche Atome in den Detektor gelangen können, deren m_J das Vorzeichen zwischen A - und B -Feld gewechselt hat („flip in“-Methode). Die zur Induzierung der Übergänge erforderliche Hochfrequenzmagnetfeldstärke steht bei der gewählten Anordnung der Hf-Schleife senkrecht zur homogenen C -Feldstärke. Dadurch werden nur Übergänge zwischen solchen Termen erzeugt, bei denen sich die magnetische Quantenzahl m um eine Einheit ändert. Für die nachweisbaren Übergänge müssen daher folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Das magnetische Moment der Elektronenhülle muß sein Vorzeichen ändern.
2. Es gilt die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$.

Unter diesen Bedingungen sind in jedem der Y -Grundzustände nur zwei $\Delta F = 0$ - und zwei $\Delta F = 1$ -Übergänge nachweisbar, die in den Fig. 1 und 2 eingezeichnet sind.

Da sich bei den $\Delta F = 1$ -Übergängen, wie aus den Termschemen ersichtlich ist, nicht nur das *Vorzeichen*, sondern auch der *Betrag* des Hüllmomentes ändert, ist zum Nachweis dieser Übergänge ein anderes Verhältnis der Beträge der Inhomogenitäten von A - und B -Feld erforderlich als bei den $\Delta F = 0$ -Übergängen. Zur Erzielung eines möglichst großen Resonanzsignals erwies es sich am günstigsten, die Inhomogenitäten von A - und B -Feld so zu wählen, daß Atome, die im A -Feld im Zustand $|m_J| = 3/2$ und im B -Feld im Zustand $|m_J| = 1/2$ sind, auf den Detektorspalt fokussiert werden. Bei dieser Einstellung von A - und B -Feld gelangen nur Atome, die im C -Feld den Übergang von $m_J = +3/2$ nach $m_J = -1/2$ oder von $m_J = -3/2$ nach $m_J = +1/2$ machen, in den Detektor. Übergänge sind also nur in der durch Pfeile in Fig. 1 und 2 eingezeichneten Richtung möglich.

Bei den meßbaren $\Delta F = 0$ -Übergängen ändert sich zwar das *Vorzeichen*, nicht aber der *Betrag* des Hüllmomentes, so daß diese Übergänge in beiden Richtungen möglich sind. Die Signale der $\Delta F = 0$ -Übergänge sollten also doppelt so groß wie die der $\Delta F = 1$ -Übergänge sein. Dies bestätigte sich bei den Messungen (s. Fig. 6).

2. Experimentelle Einzelheiten

Ofen. Die Erzeugung des Yttrium-Atomstrahles erfolgte mit einem Kohleofen, der durch direkten Stromdurchgang geheizt wurde^{13,14}. In Fig. 3 ist ein Schnitt durch den Ofen gezeichnet. Da Yttrium bei hohen Temperaturen mit Kohle reagiert, wurde in den Kohleofen eine mit

¹³ LEW, H.: Phys. Rev. **76**, 1086 (1949).

¹⁴ EHRENSTEIN, D. V.: Diplomarbeit, Heidelberg 1957 (unveröffentlicht.)

einem abnehmbaren Deckel versehene Tantalbüchse gesetzt, die mit einem Austrittsspalt für den Atomstrahl versehen ist. In diese Tantalbüchse wurde ein Tantaltiegelchen gestellt, das durch Tantal-Wellblechstreifen von den Wänden auf gleichmäßigem Abstand gehalten wurde, um zu verhindern, daß das Yttrium beim Schmelzen in den Schlitz kriecht und ihn verstopft. Der Austrittsspalt der Tantalbüchse war $0,2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ groß, der Schlitz im Kohleofen $1,2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Durch

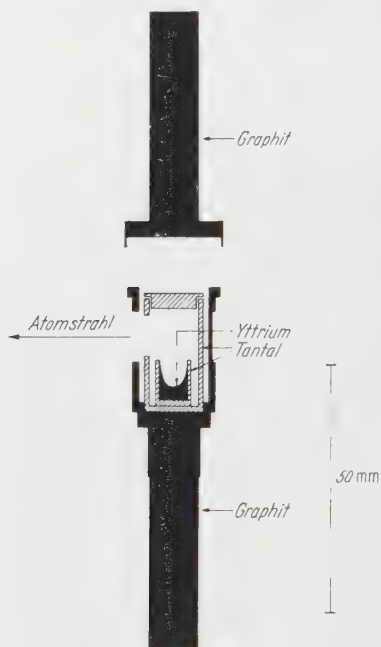


Fig. 3. Querschnitt durch den Verdampfungs-ofen zur Erzeugung des Yttrium-Atomstrahls

die Form des Kohleofens wurde eine Temperaturverteilung erreicht, bei welcher der Schlitz der heißeste Punkt des Ofens war. Gearbeitet wurde im allgemeinen bei einer Verdampfungstemperatur von etwa 1970°C (pyrometrisch gemessen). DUSHMAN¹⁵ gibt für diese Temperatur einen Yttrium-Dampfdruck von 0,44 Torr an. Als Heizleistung waren hierfür etwa 3,5 kW erforderlich. Der Substanzverbrauch betrug ungefähr 0,2 g/Std, der Gesamtverbrauch etwa 18 g Yttrium*.

Hochfrequenz und Magnetfelder.

Zur Erzeugung der Hochfrequenz dienten im Frequenzbereich bis 250 MHz im Institut gebaute Sender; im Frequenzbereich von 250 bis 960 MHz wurde ein Sender 1209 B der General Radio Company benutzt. Die Frequenz aller Sender konnte mit einem Motor und einem Getriebe mit kontinuierlich veränderlicher Geschwindigkeit variiert werden.

Neben der Vakuumdurchführung der Hf-Leitung war eine kleine Auskoppelungsschleife angebracht, die zur Frequenzmessung über ein Koaxialkabel mit dem Frequenzmesser verbunden war. Als Frequenzmesser dienten im Frequenzbereich bis 600 MHz eine dekadische Frequenzmeßanlage XZB der Firma Rohde und Schwarz und über 600 MHz eine Mikrowellenfrequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl. Die Frequenzkonstanz und Absolutgenauigkeit dieser Anlagen war während der ausgeführten Messungen besser als 10^{-7} . Das

* Das metallische Yttrium stellte freundlicherweise Professor F. H. SPEDDING, Iowa State College, Ames, USA zur Verfügung.

¹⁵ DUSHMAN, S.: Scientific Foundations of Vacuum Technique. New York 1955.

wurde durch Vergleich mit der 200 kHz-Frequenz des englischen Senders Droitwich festgestellt*.

Zur orientierenden Messung der C -Feldstärke diene eine InAs-Hall-Probe**, die mit dem $\Delta F = 0$ -Übergang $(1, 0) \leftrightarrow (1, 1)$ des $^2S_{1/2}$ -Grundzustandes von Ag^{107} geeicht wurde. Die Frequenz dieses Überganges in Abhängigkeit vom Magnetfeld ist durch Messungen von WESSEL und LEW⁵ bekannt. Die Anzeigegenauigkeit betrug etwa 0,1 Gauss. Die nahegelegenen Ofenstromzuführungen (etwa 500 Amp Wechselstrom) erzeugten eine Magnetfeldeinstreuung ins C -Feld, die über eine Induktionsspule im C -Feld oszillographiert und damit kontrolliert werden konnte. Durch geeignete Führung der flexiblen Zuleitungen gelang es, dieses Streufeld erheblich zu verringern. Die beste erreichte Linienbreite betrug etwa 70 kHz, während sich aus der Aufenthaltsdauer der Atome im Hf-Feld eine theoretische Linienbreite von 25 kHz ergibt (Länge der Hf-Schleife 35 mm). Das Signal-Rausch-Verhältnis ist aus Fig. 6 ersichtlich.

Der am Ende des B -Feldes befindliche „Schattendraht“ zur Abdeckung des Strahles der praktisch unabgelenkten schnellen Atome hatte bei allen Messungen eine Breite von 0,3 mm. Die Öffnung des Kollimatorspaltes am Ende des A -Feldes betrug ebenfalls 0,3 mm.

Das optimale Verhältnis der Inhomogenitäten von A - und B -Feld wurde mit Hilfe des bereits erwähnten Ag-Überganges ermittelt. Beim Arbeiten mit Yttrium ist die Einstellung der Inhomogenitäten der A - und B -Felder aus den für Ag gültigen Werten umgerechnet worden. Hierbei wurde die höhere Verdampfungstemperatur und die andere Größe des magnetischen Hüllenmomentes der Y-Atome berücksichtigt.

Detektor. Zum Nachweis des Y- und des Ag-Atomstrahles diene der früher beschriebene Universaldetektor⁶. Der Detektoreintrittsspalt war 0,4 mm breit und 6 mm hoch. Die ungefähre Empfindlichkeit des Detektors ist aus Fig. 6 ersichtlich. Ein Doppelschreiber zeichnete synchron die Atomstrahlintensität und die Frequenz des Hf-Feldes auf.

D. Messungen

1. $\Delta F = 1$ -Übergänge

Nachdem alle vier mit der gewählten Einstellung der Apparatur nachweisbaren $\Delta F = 1$ -Übergänge durch Variation der Hochfrequenz bei kleiner konstanter C -Feldstärke gefunden waren, wurden zur Überprüfung der richtigen Zuordnung alle vier Frequenzen bis zu einem

* Für die Durchführung dieser Messung danken wir Herrn cand. phys. D. GIGLBERGER.

** Die Firma Siemens und Halske stellte die Hall-Probe freundlicherweise zur Verfügung.

Magnetfeld von etwa 30 Gauss verfolgt. Das Ergebnis zeigt Fig. 4: die ausgezogenen Linien sind die mit Hilfe der endgültigen A -Werte berechneten Frequenzen, die Kreise sind die Meßpunkte. Die Messung des

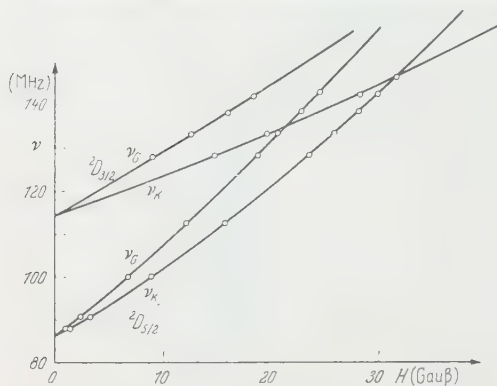


Fig. 4. Prüfung der richtigen Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den $\Delta F = 1$ -Übergängen des $^2D_{3/2}$ - und $^2D_{5/2}$ -Terms (ausgezogene Kurven: gerechneter Frequenzverlauf, Kreise: Meßpunkte)

Hochfrequenz erfolgte im Mittel mit einer Geschwindigkeit von 10 kHz/sec. Zur Ausschaltung der Linienverschiebung infolge der Zeitkonstante der Nachweiseinrichtung wurde jede Resonanz unmittel-

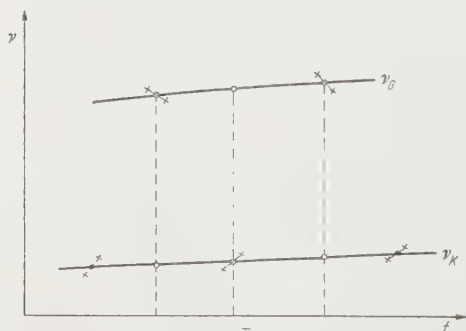


Fig. 5. Schematische Darstellung der linearen Interpolation zwischen den in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragenen Resonanzen. \times Gemessene Resonanzen, o auf gleiches Magnetfeld interpolierte Frequenzpaare

bar nacheinander mit steigender und fallender Hochfrequenz durchfahren und aus den beiden Resonanzfrequenzen das Mittel gebildet. Der Frequenzabstand der beiden Linien verschiedener Durchfahrrichtung betrug im allgemeinen etwa 50 kHz, der zeitliche Abstand etwa 2 min, während zum Umstellen auf die nächste Frequenz etwa 3 min benötigt wurden.

Das C-Feld zeigte eine langsame Drift, die einer Verschiebung der Resonanzfrequenzen von max. 1 MHz/Std entsprach.

Um diesen Effekt zu eliminieren, wurden wie üblich alle gemessenen Resonanzen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen und durch graphische, lineare Interpolation nach dem in Fig. 5 erläuterten Verfahren Frequenzpaare ν_G und ν_K bei jeweils gleichem Magnetfeld gewonnen.

So ergaben die 42 gemessenen Yttrium-Resonanzen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, als Mittelwert der aus den Frequenzpaaren bestimmten A -Faktoren den folgenden Wert:

$$A(^2D_{3/2}) = -(57,223 \pm 0,008) \text{ MHz},$$

Tabelle 1. Bei $H = 14$ Gauss gemessene $\Delta F = 1$ -Resonanzen des $^2D_{3/2}$ -Terms
Die Pfeile bezeichnen die Durchfahrtrichtung der Hochfrequenz: \uparrow = steigende Hochfrequenz, \downarrow = fallende Hochfrequenz.

Zeit		ν_G	ν_K	Zeit		ν_G	ν_K
min	sec			min	sec		
		MHz	MHz			MHz	MHz
22	40		126,940 \downarrow	80	38		127,755 \uparrow
25	37		127,050 \uparrow	84	47	135,960 \uparrow	
28	48	134,800 \uparrow		87	00	135,960 \downarrow	
31	8	134,825 \downarrow		90	43		127,845 \downarrow
33	54		127,105 \downarrow	94	23		127,935 \uparrow
36	11		127,175 \uparrow	97	34	136,175 \uparrow	
39	54	135,000 \uparrow		99	18	136,195 \downarrow	
42	36	135,025 \downarrow		102	00		127,995 \downarrow
44	56		127,255 \downarrow	103	59		128,070 \uparrow
48	36		127,335 \uparrow	106	55	136,400 \uparrow	
52	23	135,240 \uparrow		109	5	136,345 \downarrow	
54	7	135,270 \downarrow		111	11		128,070 \downarrow
57	50		127,400 \downarrow	113	42		128,130 \uparrow
61	1		127,470 \uparrow	115	52	136,495 \uparrow	
64	30	135,490 \uparrow		118	34	136,455 \downarrow	
66	25	135,515 \downarrow		120	25		128,160 \downarrow
69	4		127,545 \downarrow	122	53		128,240 \uparrow
70	52		127,620 \uparrow	127	12	136,645 \uparrow	
73	59	135,715 \uparrow		129	25	136,660 \downarrow	
75	50	135,710 \downarrow		132	4		128,290 \downarrow
78	25		127,695 \downarrow	135	18		128,360 \uparrow

wobei der angegebene Fehler der dreifache mittlere quadratische Fehler ist und das negative Vorzeichen des A -Faktors den optischen^{1,2} und Kerninduktionsmessungen³ entnommen wurde.

In gleicher Weise wurden die beiden $\Delta F = 1$ -Übergänge des $^2D_{5/2}$ -Terms bei etwa 11 Gauss gemessen. Es wurden hierbei 37 Y-Resonanzen registriert, woraus sich der folgende Wert für den A -Faktor dieses Terms ergab:

$$A(^2D_{5/2}) = -(28,756 \pm 0,020) \text{ MHz}.$$

2. $\Delta F = 0$ -Übergänge

Zur Messung der g_J -Faktoren der beiden Grundzustände wurden die in jedem Grundzustand nachweisbaren zwei $\Delta F = 0$ -Übergänge bei C-Feldstärken zwischen 470 und 490 Gauss nach einem ähnlichen Verfahren wie bei den $\Delta F = 1$ -Übergängen gemessen und ausgewertet, wie in der

anschließenden Veröffentlichung⁹ beschrieben wird. Hieraus ergaben sich die nachstehenden Werte für die A -Faktoren der beiden Terme:

$$A(^2D_{3/2}) = -(57,214 \pm 0,005) \text{ MHz}$$

$$A(^2D_{5/2}) = -(28,741 \pm 0,023) \text{ MHz}.$$

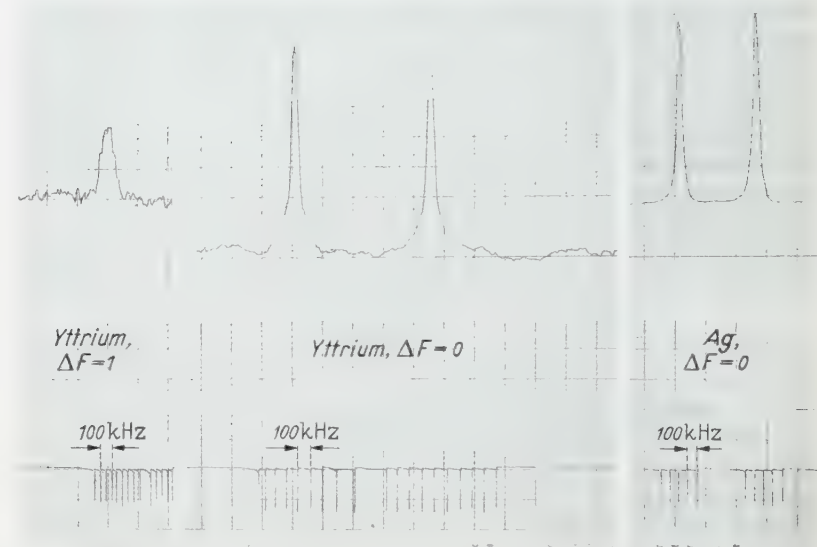


Fig. 6. Schreiberkurven von gemessenen Übergängen. Der obere Streifen des Doppelschreibers registriert die Atomstrahlintensität. Wachsende Strahlintensität entspricht einem Ausschlag nach oben. Der untere Streifen enthält die Frequenzmarken der variierten Hochfrequenz. Die Resonanzsignale des Yttriums entsprechen einem Partialdruck im Detektor in der Größenordnung von etwa 10^{-11} Torr

Fig. 6 zeigt einige Schreiberkurven der Resonanzsignale von $\Delta F = 0$ - und $\Delta F = 1$ -Übergängen des Y^{89} und von $\Delta F = 0$ -Übergängen des Ag^{107} mit den zugehörigen Frequenzmarken.

E. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die bei kleinem und großem Magnetfeld aus verschiedenen Übergängen bestimmten A -Faktoren, so zeigt sich, daß sich die Fehlergrenzen der beiden Messungen bei beiden A -Faktoren überschneiden. Die kleinen Abweichungen der A -Faktoren können *nicht* von der gegenseitigen Störung der einzelnen Zeeman-Terme des $^2D_{3/2}$ -Zustandes und des $^2D_{5/2}$ -Zustandes herrühren. Dieser Effekt läßt sich nach CLENDENIN¹⁶ für das Dublett $^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}$ berechnen und bewirkt

¹⁶ CLENDENIN, W.W.: Phys. Rev. **94**, 1590 (1954).

magnetfeldabhängige Korrekturen*, deren Einfluß auf die $\Delta F=0$ -Übergänge bis 500 Gauss kleiner als 1 kHz ist und damit bei der vorliegenden Meßgenauigkeit keine Rolle spielt. Es erscheint daher sinnvoll, die beiden Messungen der A -Faktoren zu mitteln und die Fehlergrenzen so groß zu wählen, daß die beiden Einzelmessungen mit ihren Fehlergrenzen darin enthalten sind. Man erhält so die folgenden Werte:

$$A(^2D_{3/2}) = -(57,217 \pm 0,015) \text{ MHz}$$

$$A(^2D_{5/2}) = -(28,749 \pm 0,030) \text{ MHz}.$$

Nach den Goudsmit-Fermi-Segrèschen Formeln gilt für den A -Faktor bei einem Einelektronenproblem ($l > 0$)¹⁰:

$$A = - \frac{\delta \tilde{\nu} l(l+1)}{(l-\frac{1}{2})j(j+1)Z_i} g_I' \frac{F_r(j, Z_i)}{H_r(l, Z_i)} \quad (8)$$

Hierbei ist:

$\delta \tilde{\nu}$ = Feinstruktur-Dublettaufspaltung,

Z_i = effektive innere Kernladungszahl.

$F_r(j, Z_i)$ und $H_r(l, Z_i)$ sind relativistische Korrekturen, die beim Yttrium in der Größenordnung von 1% liegen.

Setzt man in (8) für g_I' den sich aus den Kerninduktionsmessungen³ ergebenden Wert, für die Dublettaufspaltung $\delta \tilde{\nu}/c = 530,36 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁷ und für F_r und H_r die bekannten Tabellenwerte¹⁰ ein, so errechnet man, wenn die Z_i -Werte beider Terme einander gleichgesetzt werden, ein „theoretisches“ Verhältnis der A -Faktoren $A(^2D_{3/2})/A(^2D_{5/2})$, von dem das aus den gemessenen A -Werten gebildete Verhältnis um 17% abweicht.

Berechnet man andererseits mit Hilfe von (8) aus den gemessenen A -Werten die Z_i -Werte beider Terme, so findet man

für den $^2D_{3/2}$ -Term: $Z_i = Z - 12,5$

für den $^2D_{5/2}$ -Term: $Z_i = Z - 16,4$.

Die beiden Z_i -Werte zeigen die zu erwartende Größenordnung, weichen jedoch deutlich voneinander ab.

Beide Aussagen sind Ausdruck einer erheblichen Störung der zwei 2D -Terme durch höhere Elektronenzustände infolge Konfigurationsmischung, wie sie bereits an den 2D -Grundzuständen des La-I-, Lu-I- und Hf-II-Spektrums gefunden wurde¹⁸⁻²¹, die die gleiche Elektronenkonfiguration des Grundzustandes ($nd, (n+1)s^2$) besitzen.

* Herrn Dr. CH. SCHWARTZ, Stanford, USA, danken wir für eine briefliche Diskussion dieser Korrekturen.

¹⁷ MOORE, CH. E.: Atomic Energy Levels. Vol. 2. National Bureau of Standards, 1952.

¹⁸ LÜHRS, G.: Z. Physik **141**, 486 (1955).

¹⁹ STEUDEL, A.: Z. Physik **152**, 599 (1958).

²⁰ FINCKH, E., u. A. STEUDEL: Z. Physik **141**, 19 (1955).

²¹ TING, Y.: Phys. Rev. **108**, 295 (1957).

Es lohnt sich vielleicht, darauf aufmerksam zu machen, daß sich für das durch (2) definierte mittlere Magnetfeld $\overline{H(0)}$ des $4d$ -Elektrons am Kernort unter Benutzung der gemessenen A -Faktoren und des Kerninduktions- μ_I -Wertes für den ${}^2D_{3/2}$ - und ${}^2D_{5/2}$ -Term die immerhin ganz beträchtlichen Werte von etwa $4,1 \cdot 10^5$ und $3,4 \cdot 10^5$ Gauss ergeben.

Falls es gelänge, die entsprechenden A -Faktoren radioaktiver Yttrium-Isotope zu messen, so ließen sich unter Verwendung der hier gemessenen A -Faktoren des stabilen Yttriums für die magnetischen Momente der radioaktiven Kerne recht genaue Werte angeben.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor F.H. SPEDDING, Iowa State College, Ames (USA), der uns freundlicherweise das metallische Yttrium zur Verfügung stellte und Herrn cand. phys. K. SCHLÜPMANN für seine Hilfe bei den Messungen. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften für ihre Unterstützung.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Messung der Zeeman- g_J -Faktoren der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode

Von

SIEGFRIED PENSELIN

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 7. November 1958)

Mit einer magnetischen Atomstrahlresonanzapparatur wurden in den beiden Grundzuständen $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Y^{89} -I-Spektrums Hochfrequenz-Übergänge zwischen den Zeeman-Komponenten jeweils eines Hyperfeinstrukturtermes ($\Delta F = 0$ -Übergänge) in Magnetfeldern zwischen 470 und 490 Gß gemessen. Durch gleichzeitige Messung eines entsprechenden Überganges des $^2S_{1/2}$ -Grundzustandes von Ag^{107} bei gleicher Feldstärke konnten die Verhältnisse der g_J -Faktoren der Grundzustände von Y und Ag wie folgt bestimmt werden:

$$g_J(Y^{89}, ^2D_{3/2})/g_J(Ag^{107}, ^2S_{1/2}) = 0,399187 \pm 0,000013$$

$$g_J(Y^{89}, ^2D_{5/2})/g_J(Ag^{107}, ^2S_{1/2}) = 0,599471 \pm 0,000033.$$

Einleitung

Die Messung der magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltungsfaktoren („ A -Faktoren“) der beiden Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Y^{89} mit einer magnetischen Atomstrahlresonanzapparatur (s. vorangehende Arbeit¹⁾ zeigte, daß das Verhältnis der A -Faktoren der beiden Zustände um etwa 17% von dem theoretisch zu erwartenden Wert abweicht. Diese Abweichung dürfte dadurch zu erklären sein, daß die beiden Grundzustände (Elektronenkonfiguration $4d\ 5s^2$) durch höhere Elektronenzustände infolge Konfigurationsmischung gestört werden. Eine solche Konfigurationsmischung wirkt sich im allgemeinen auch auf die Landéschen g_J -Faktoren der Feinstrukturterme aus, so daß es zur Beurteilung der Störung wichtig ist, die genauen Werte der g_J -Faktoren zu kennen. Als Störpartner kommen hauptsächlich angeregte Elektronenzustände mit einem nicht kompensierten $5s$ -Elektron in Frage, die am Kernort ein größeres mittleres Magnetfeld erzeugen sollten als das $4d$ -Elektron der Grundzustände. Eine grobe Abschätzung des Magnetfeldes des $5s$ -Elektrons der Konfiguration $4d^2\ 5s$ aus bekannten Termwerten des Y-I- und Y-II-Spektrums ergibt eine Größe von etwa $2,3 \cdot 10^6$ Gß, während die beiden Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ nach 1 ein Magnetfeld von nur etwa $4,1 \cdot 10^5$ und $3,4 \cdot 10^5$ Gß am Kernort besitzen. Es

¹ FRICKE, G., H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN: Z. Physik **154**, 218 (1959), im folgenden als „1“ zitiert.

genügt daher unter Umständen eine geringe Beimischung dieser Zustände, um die gemessene Abweichung der A -Faktoren zu erzeugen. Diese geringe Beimischung würde aber auch nur eine kleine Abweichung der g_J -Faktoren von ihrem theoretischen Wert bewirken, so daß es wünschenswert erscheint, die g_J -Faktoren genauer zu messen als sie aus optischen Messungen des Zeeman-Effektes der Feinstruktur² bekannt sind. Es wurde deshalb hierfür die sehr viel empfindlichere Atomstrahlresonanzmethode benutzt.

Messung der g_J -Faktoren

Die Messungen erfolgten mit einer an anderer Stelle³ ausführlich beschriebenen Atomstrahlresonanzapparatur. Das Termschema der Hyperfeinstruktur der beiden Y -Grundzustände im äußeren Magnetfeld ist in 1 ausführlich erläutert. Ebenso entsprach die zur Messung der g_J -Faktoren verwendete spezielle Einstellung der Apparatur genau der in 1 beschriebenen, so daß wegen der im folgenden benutzten Bezeichnungen auf 1 verwiesen werden kann.

Es soll zunächst das Prinzip der g_J -Faktor-Messung erläutert werden. Die g_J -Faktoren der beiden Grundzustände und das Magnetfeld H kommen in den Formeln für die Energien der einzelnen Hyperfeinstruktur-Zeeman-Komponenten [s. 1, (3a) und (3b)] immer nur in der Kombination $g_J \mu_B H = U \cdot h$ vor, wenn man von den Gliedern $g_I' \mu_B H$ absieht, die bei den im vorliegenden Fall erreichbaren Magnetfeldern zu vernachlässigen sind. Zur Bestimmung der g_J -Faktoren ist also eine *Absolutmessung* des Magnetfeldes H nicht zu vermeiden, d.h. man muß $U(^2D_{3/2})$ bzw. $U(^2D_{5/2})$ jeweils gleichzeitig mit dem Magnetfeld H bestimmen. Zu diesem Zweck wurden im $^2D_{3/2}$ -Term die beiden $\Delta F = 0$ -Übergänge r_G^0 und r_K^0 bei gleichem Magnetfeld gemessen. Die Magnetfeldabhängigkeit dieser beiden Übergänge ist nach 1 gegeben durch:

$$(F, m) - (F', m'):$$

$$r_G^0(^2D_{3/2}) = (1, 0) \leftrightarrow (1, -1) - U - \left| A^2 + \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4} \right| + \left| A^2 + \frac{U^2}{4} \right|,$$

$$r_K^0(^2D_{3/2}) = (2, 0) \leftrightarrow (2, -1) - U - \left| A^2 - \frac{AU}{2} + \frac{U^2}{4} \right| + \left| A^2 + \frac{U^2}{4} \right|.$$

Man erhält also aus dieser Messung zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten A und U , aus denen A und U unabhängig voneinander bestimmt werden können. Auf diese Weise läßt sich U festlegen, ohne daß der Fehler von A einen Einfluß auf die Fehlergrenzen von U hat. Um das Magnetfeld H mit der gleichen hohen Genauigkeit bestimmen zu

² McNALLY jr., J. R., and G. R. HARRISON: J. Opt. Soc. Amer. **35**, 584 (1945).

³ EHRENSTEIN, D. v., G. FRICKE u. P. PIETSCH: Erscheint demnächst in Z. Physik.

können, wurde bei gleichem Feld, jeweils abwechselnd mit den beiden Yttrium-Frequenzen, der $\Delta F=0$ -Übergang $(1, 1) \leftrightarrow (1, 0)$ des Grundzustandes $^2S_{1/2}$ von Ag^{107} gemessen, dessen Frequenz in Abhängigkeit vom Magnetfeld H sich nach Messungen von WESSEL und HIN LEW⁴ mit Hilfe der Breit-Rabi-Formel berechnen läßt. Man erhält damit aus dieser Messung des Ag-Überganges einen Wert für $U(\text{Ag}^{107}, ^2S_{1/2})$ bei gleichem Magnetfeld und aus dem Quotienten $U(\text{Y}^{89}, ^2D_{3/2})/U(\text{Ag}^{107}, ^2S_{1/2})$ das Verhältnis der g_J -Faktoren der beiden Grundzustände $\text{Y}^{89}(^2D_{3/2})$ und $\text{Ag}^{107}(^2S_{1/2})$.

Zur Messung des g_J -Faktors des $\text{Y}-^2D_{5/2}$ -Grundzustandes wurde die gleiche Methode angewandt.

Im einzelnen wurde so vorgegangen: die $\Delta F=0$ -Übergänge beider Terme wurden zunächst bei kleinem Magnetfeld H gesucht, da hier die Frequenzen nahe beieinander liegen und der Frequenzbereich, der durchsucht werden muß, klein ist. Nach dem Finden aller vier Übergänge wurden diese zu höherem Magnetfeld hin verfolgt. Da die Linienbreite der gemessenen Frequenzen unabhängig von der Größe des Magnetfeldes H ist (s. 1, Abschn. D), wird der relative Fehler der Messung von U und H bei wachsendem Magnetfeld H kleiner. Zur Erzielung hoher Meßgenauigkeit ist es also günstig, bei möglichst hohem Magnetfeld zu messen. Eine obere Grenze war bei $H=500$ Gß durch die zur Verfügung stehenden Sender und die Forderung gegeben, daß bei gleichem Magnetfeld der Ag-Übergang, dessen Frequenz stärker als die Y-Frequenzen mit dem Feld ansteigt, noch im Frequenzbereich des Senders liegt. Zwischen etwa 400 und 500 Gß wurde dann der Verlauf der Y-Frequenzen in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen, um die Zuordnung der Frequenzen zu den Übergängen zu überprüfen. Das Ergebnis zeigt Fig. 1 für die beiden $\Delta F=0$ -Übergänge des $^2D_{3/2}$ -Terms: die ausgezogenen Linien sind die mit Hilfe des nach 1 gemessenen A -Faktors berechneten Frequenzen, die Kreise sind die Meßpunkte. Die Messung des Magnetfeldes, für die in diesem Falle keine extreme Genauigkeit erforderlich ist, erfolgte mit einer Hallprobe, die sofort anschließend mit Hilfe des

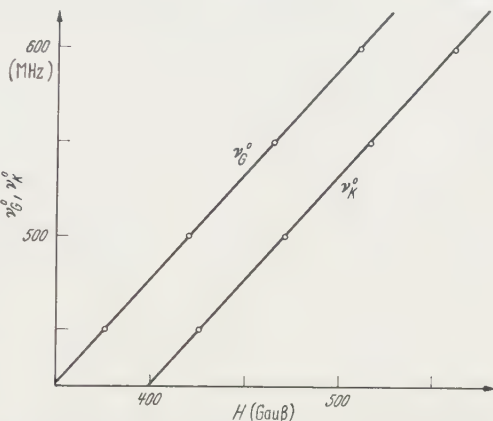


Fig. 1. Prüfung der richtigen Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den $\Delta F=0$ -Übergängen des $^2D_{3/2}$ -Terms (ausgezogene Kurven: gerechneter Frequenzverlauf. Kreise: Meßpunkte)

⁴ WESSEL, G., and HIN LEW: Phys. Rev. **92**, 641 (1953).

bekannten Ag-Überganges geeicht wurde. Durch die gute Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und berechneten Kurven ist die richtige Zuordnung der Frequenzen eindeutig gesichert. Für die beiden $\Delta F = 0$ -Übergänge des $^2D_{3/2}$ -Terms ergab dasselbe Verfahren die gleiche eindeutige Zuordnung.

Es wurden dann bei konstant gehaltenem Magnetfeld von etwa 485 Gß die beiden $\Delta F = 0$ -Resonanzen des $^2D_{3/2}$ -Terms jeweils abwechselnd mit der Ag-Resonanz durch Variation der Hochfrequenz durchfahren und auf einem Doppelschreiber zusammen mit Frequenzmarken von 100 kHz Abstand registriert.

Um einen möglichst schnellen Wechsel zwischen Y- und Ag-Resonanzen zu ermöglichen, ist der Ofen zur Erzeugung des Ag-Atomstrahles zusammen mit dem Yttrium-Ofen an einer gemeinsamen Platte hängend befestigt, die ohne Beeinträchtigung des Hochvakuums gedreht werden kann⁵ (nähere Beschreibung bei FRICKE⁶), so daß beide Öfen nacheinander reproduzierbar in Schußstellung gebracht werden können. Das Wechseln der Öfen dauerte nur wenige Sekunden.

Um ebenfalls das zum Nachweis dienende Massenspektrometer rasch auf die andere Masse einstellen zu können, wurde der Spannungsteiler, der die verschiedenen Potentiale der Ionenquelle liefert, doppelt gebaut. Beide Spannungsteiler waren ständig mit den Spannungsquellen verbunden und wurden vor jeder Messung auf die beiden verschiedenen Massen einjustiert, so daß der Detektor innerhalb weniger Sekunden von Y^{89} auf Ag^{107} ohne Nachjustierung umgeschaltet werden konnte.

Nach dem in 1 ausführlich beschriebenen Verfahren wurden aus 111 registrierten Ag- und Y-Resonanzen des $^2D_{3/2}$ -Terms die in Tabelle 1 aufgeführten 42 Frequenz-Tripel, bestehend aus $\nu_K^0(Y^{89}, ^2D_{3/2})$, $\nu_G^0(Y^{89}, ^2D_{3/2})$ und $\nu(Ag^{107}, ^2S_{1/2})$ bei jeweils gleichem Magnetfeld gewonnen. In Tabelle 1 sind außerdem die mit Hilfe eines graphischen Verfahrens gewonnenen jeweils zugehörigen Werte für A und $U(Y ^2D_{3/2})$ sowie die aus den Ag-Frequenzen berechneten $U(Ag ^2S_{1/2})$ -Werte eingetragen. In der letzten Spalte ist der Quotient $U(Y ^2D_{3/2})/U(Ag ^2S_{1/2})$ und damit das Verhältnis der g_J -Faktoren $g_J(Y ^2D_{3/2})/g_J(Ag ^2S_{1/2})$ aufgeführt. Es ergibt sich hieraus der folgende Mittelwert:

$$\frac{g_J(Y ^2D_{3/2})}{g_J(Ag ^2S_{1/2})} = 0,399187 \pm 0,000003,$$

wobei der angegebene Fehler der *dreifache* mittlere quadratische Fehler ist.

⁵ HIN LEW: Phys. Rev. **91**, 619 (1953).

⁶ FRICKE, G.: Diss. Göttingen 1954.

In gleicher Weise wurden die Δ*F*=0-Übergänge des ²D_{5/2}-Terms bei etwa 475 Gb gemessen. Es wurden hierbei 47 Yttrium- und Ag-Resonanzen registriert, woraus sich der folgende Wert ergab:

$$\frac{g_J(Y\ ^2D_{5/2})}{g_J(Ag\ ^2S_{1/2})} = 0,599471 \pm 0,000016.$$

Tabelle 1

<i>ν_K</i> (Y ⁸⁹ , ² D _{3/2})	<i>ν_G</i> (Y ⁸⁹ , ² D _{3/2})	<i>ν</i> (Ag ¹⁰⁷ , ² S _{1/2})	<i>A</i> (Y, ² D _{3/2})	<i>U</i> (Y, ² D _{3/2})	<i>U</i> (Ag, ² S _{1/2})	$\frac{U(Y, \ ^2D_{3/2})}{U(Ag, \ ^2S_{1/2})}$
514, 505	570, 768	913, 716	57, 208	541, 202	1355, 731	0,399196
490	757	697	213	198	707	200
478	748	688	217	177	696	188
468	740	681	219	168	688	83
463	731	673	215	161	678	81
458	720	652	209	154	652	83
455	716	637	207	150	633	86
449	713	623	210	145	616	88
443	708	617	212	140	609	86
438	707	612	216	137	602	86
431	706	608	222	133	597	84
422	705	583	230	127	567	89
415	690	550	222	117	526	93
408	681	530	220	109	501	95
397	668	510	218	097	477	93
390	659	496	216	089	459	93
386	650	483	211	083	443	93
381	640	482	205	075	442	87
378	635	481	203	071	441	85
373	630	480	203	066	440	81
368	625	466	203	061	422	83
363	621	450	204	057	403	85
354	619	435	212	051	384	86
344	615	422	217	044	368	86
335	609	409	221	036	352	85
331	603	398	219	031	338	85
325	597	386	219	025	324	85
318	591	371	220	019	305	86
322	587	360	212	019	291	90
326	582	352	202	019	281	93
330	576	345	192	018	273	95
316	570	337	200	008	263	90
300	562	332	208	540, 996	257	83
288	568	327	227	992	251	82
298	574	323	223	541, 000	246	89
318	585	358	214	016	289	89
330	592	379	209	026	315	88
330	600	397	217	029	337	84
330	608	425	225	033	372	77
331	618	447	235	039	399	73
349	632	475	230	054	433	74
364	643	457	226	068	433	85

Messungen der beiden Δ*F*=0-Übergänge des ²D_{3/2}-Terms von Y und des Δ*F*=0-Überganges von Ag¹⁰⁷ bei jeweils gleichem Magnetfeld (H etwa 485 Gb) (nähere Erläuterung s. Text). Spalte 1 bis 6 in MHz, Spalte 7 dimensionslos.

Bei der Berechnung von $U(\text{Ag } ^2S_{1/2})$ wurde für den A -Faktor des Ag-Grundzustandes der von WESSEL und HIN LEW⁴ angegebene Wert von $-1712,56$ MHz angenommen. Berücksichtigt man den von WESSEL und HIN LEW genannten Fehler des A -Faktors ($\Delta A = \pm 40$ kHz), so sind die für das Verhältnis der g_J -Faktoren angegebenen Fehlergrenzen für den $^2D_{3/2}$ -Term etwa um einen Faktor 5 und für den $^2D_{5/2}$ -Term etwa um einen Faktor 2 zu vergrößern.

In Tabelle 2 sind noch einmal die Meßergebnisse aufgeführt:

Tabelle 2

	$^2D_{3/2}$ -Term	$^2D_{5/2}$ -Term
$\frac{g_J(\text{Y})}{g_J(\text{Ag}, ^2S_{1/2})}$	$0,399187 \pm 0,000003$ $0,000013$	$0,599471 \pm 0,000016$ $0,000033$
$g_J(\text{Y})_{\text{exp}}$	$0,79927 \pm 0,00009$ $0,00011$	$1,20028 \pm 0,00015$ $0,00019$
$g_J(\text{Y})^*$	$0,799542 \pm 0,000006$	$1,200458 \pm 0,000005$

Zusammenstellung der Meßergebnisse. Die oberen Fehlergrenzen gelten jeweils ohne Berücksichtigung des Fehlers des A -Faktors von Ag^{167} , die unteren Fehlergrenzen mit Berücksichtigung dieses Fehlers. Nähere Erläuterung im Text.

Diskussion

Mit Hilfe des g_J -Faktors von Ag

$$g_J(\text{Ag}) = 2,00224 \pm 0,00020,$$

der von WESSEL und HIN LEW⁴ ebenfalls mit einer Atomstrahlresonanzapparatur gemessen wurde, ergeben sich für die g_J -Faktoren des Y die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Für die g_J -Faktoren gilt bei Russel-Saunders-Kopplung die Beziehung:

$$g_J = g_L \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J-1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)},$$

wobei g_L und g_S die g -Faktoren von Bahn und Spin des Elektrons sind. Mit $g_L = 1$ und $g_S = 2$ ergibt sich hieraus die bekannte Landésche Formel

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

aus der sich für die g_J -Faktoren des $^2D_{3/2}$ - und des $^2D_{5/2}$ -Zustandes von Y die Werte 0,8 und 1,2 ergeben. Setzt man jedoch für g_S den von KUSCH⁷ u. Mitarb. gemessenen anomalen Spin- g -Faktor des freien Elektrons

$$g_S = 2(1,001146 \pm 0,000012)$$

⁷ KOENIG, S., A. G. PRODELL and P. KUSCH: Phys. Rev. **83**, 687 (1951); **88**, 191 (1952).

ein, so wird der g_J -Faktor des $^2D_{3/2}$ -Terms, bei dem Spin und Bahn des Elektrons antiparallel stehen, etwas kleiner, und beim $^2D_{5/2}$ -Term mit paralleler Einstellung von Spin und Bahn etwas größer. Die genauen Werte sind in Tabelle 2 unter $g_J(\text{Y})^*$ angegeben. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die gemessenen g_J -Faktoren fast mit diesen „theoretischen“ g_J -Faktoren überein.

Diese gute Übereinstimmung der g_J -Faktoren der beiden Terme mit den in der geschilderten Weise berechneten „theoretischen“ Werten ist ein starkes Argument dafür, daß die Störterme bei der Konfigurationsmischung nur Terme mit jeweils gleichem g_J -Faktor sein können, da eine Beimischung solcher Terme zwar die A -Faktoren ändert, aber keinen Einfluß auf die g_J -Faktoren hat. Da sich außerdem nur Terme mit gleichem J und gleicher Parität stören können und die g_J -Faktoren 0,8 und 1,2 bei Russel-Saunders-Kopplung und gleichen J -Werten nur bei 2D -Termen auftreten (wenn man von ^{10}H -Termen absieht, die beim Y nicht vorhanden sind), wird eine erhebliche Auswahl unter den möglichen Störpartnern getroffen, so daß es nunmehr möglich erscheint, Rechnungen über die Störung der Grundzustände vorzunehmen.

Herrn Professor Dr. H. KOPFERMANN danke ich für sein stetes Interesse an der Arbeit, Herrn Dr. G. FRICKE für die Überlassung der ersten Arbeit an der von ihm und seiner Arbeitsgruppe gebauten Apparatur und für die fördernde und verständnisvolle Zusammenarbeit, sowie cand. phys. K. SCHLÜPMANN für seine Mithilfe bei den Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften gilt mein Dank für finanzielle und apparative Unterstützung.

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität
Tübingen

Kornlose und höchstauflösende Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern mittels lichtoptischer Interferenzfilter

Von
R. SPEIDEL

Mit 19 Figuren im Text, davon 2 farbigen
(Eingegangen am 12. November 1958)

Es wird ein neuartiges Verfahren zur kornlosen und höchstauflösenden Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern mittels lichtoptischer Interferenzfilter mitgeteilt. Trifft ein Ionen- oder Elektronenstrahl die Oberfläche eines im Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg befindlichen Festkörpers, so bildet sich an der Auftreffstelle infolge des Vorhandenseins von Öl- bzw. Fettmolekülen im Restgas eine im wesentlichen aus Kohlenstoff-Atomen bestehende, völlig strukturlose Schicht. Die Sichtbarmachung gelingt durch Einlagerung dieser äußerst dünnen Schichten als Dielektrikumsstufen in ein lichtoptisches Interferenzlinienfilter. Durch geeignete Wahl der Brechzahl des Dielektrikums wird die durch die Einlagerung der C-Schicht hervorgerufene Farbverschiebung des Grundfilters auf ein Maximum eingestellt.

Nach Bestimmung des Brechungsindex der C-Schicht zu $n = 2,35$ wird aus der gemessenen Farbverschiebung im Interferenzfilter mittels eines Spektralphotometers die Dicke berechnet. Bei einer Stromdichte von $1,4 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm² des 40 kV-Lithium-Ionenstrahls und einem durch eine Öldiffusionspumpe ohne wassergekühltes Baffle erzeugten Vakuums von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg beträgt die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht bei -80°C $45 \text{ \AA}/\text{min}$. Sie vermindert sich bei Zimmertemperatur auf $1 \text{ \AA}/\text{min}$, um dann bei $+110^\circ\text{C}$ gegen 0 zu gehen. Aus Ladungsmenge und Schichtdicke ergibt sich, daß bei Zimmertemperatur ein Ion im Mittel 9 C-Atome an der Oberfläche verankert.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht ist bei Verwendung von 40 kV Elektronenstrahlen um den Faktor 400 geringer.

Trotzdem schon 3 \AA dicke C-Schichten eine deutliche Farbverschiebung hervorrufen, benötigt die Registrierung eines 50fach vergrößerten Lithium-Ionenbildes eine Belichtungszeit von 30 min. Zur Verkürzung der Belichtungszeit wird die belichtete Interferenzfilterplatte in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage mit Zink bedampft. Durch die Entkernungswirkung der CH-Moleküle wird die Empfindlichkeit der Platte um den Faktor 10 erhöht. 600- bzw. 200fache lichtoptische Nachvergrößerungen von Ionen- bzw. Elektronenbildern demonstrieren die völlige Kornlosigkeit und die hohe Auflösung von mindestens $0,5 \mu$ der neuartigen Platte. Es gelingt z.B., das gesamte, 50fach vergrößerte Zwischenbild eines elektrostatischen Elektronenmikroskops bei einer Belichtungszeit von 3 min zu registrieren.

I. Einleitung und Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit werden die Entwicklung und die physikalischen Grundlagen eines neuartigen Verfahrens zur kornlosen Fixie-

rung von Ionen- und Elektronenbildern dargestellt. Unter „kornlos“ verstehen wir, daß Korn- und Auflösungsgrenze der Platte kleiner sind als die Auflösung des Lichtmikroskops, das zur Betrachtung verwendet wird. Das Korn muß daher unter $0,2\ \mu$ liegen.

Aus früheren Arbeiten^{1,2} ist bekannt, daß sich an der Auftreffstelle eines Elektronen- oder Ionenstrahls eine Schicht auf der im Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg befindlichen Oberfläche bildet. Sie ist im wesentlichen aus Kohlenstoff-Atomen aufgebaut. Wir wollen sie deshalb kurz C-Schicht nennen. Elektronenbeugungsaufnahmen haben gezeigt, daß die derart entstandenen Schichten amorph sind. Da die Schichtbildung an der Auftreffstelle des Elektronen- bzw. Ionenstrahls erfolgt, brauchen wir nur die C-Schicht sichtbar zu machen, um eine kornlose Platte zur Registrierung von Ionen- und Elektronenbildern zu haben.

Die C-Schicht wird in ein lichtoptisches Interferenzlinienfilter eingelagert. Die Oberfläche des Dielektrikums oder die der Silberschicht des noch nicht vervollständigten Interferenzfilters werden dem Elektronen- bzw. Ionenbeschuß ausgesetzt. Dadurch ergibt sich an den bestrahlten Stellen nach Vervollständigung des Interferenzfilters eine Farbverschiebung nach längeren Wellen. Da das Wachstum der C-Schicht sehr gering ist, müssen die Interferenzfilter auf höchste Empfindlichkeit gegenüber Dickenänderungen eingestellt werden. Dies hat natürlich zur Voraussetzung, daß die Dielektrikumsschicht des Grundfilters (der unbelichteten Interferenzfilterplatte) gleichmäßig über den Bereich von $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ aufgedampft ist. Durch Einlagerung von Zink an den unbestrahlten Stellen der Interferenzfilterplatte gelingt es, die Empfindlichkeit und den Kontrast zu steigern, da bestrahlte Stellen Zn abweisen.

Das Auflösungsvermögen der in der Elektronenmikroskopie gebräuchlichen Photoplatten wird durch das Korn und den Diffusionshof der Elektronen bestimmt. Die bei der Belichtung in die Photoschicht eindringenden Elektronen oder Ionen durchsetzen diese nicht geradlinig, sondern werden an den Molekülen der Schicht gestreut. Das hat zur Folge, daß z.B. an einer scharfen Schattengrenze die Elektronen auch Bromsilberkörner treffen, die ohne die Streuung in der Materie gar nicht erreicht worden wären. Die entwickelte Platte zeigt daher statt einer scharfen Grenze einen mehr oder weniger steilen Anstieg der Schwärzung.

Bei dem geschilderten Aufnahmeverfahren ist die Diffusion der Ionen und Elektronen in der Platte auf das Auflösungsvermögen ohne Einfluß. Ein auf die Oberfläche der Interferenzfilterplatte auftreffendes Ion oder Elektron kann ein oder mehrere, vom Restgas herrührende, adsorbierte

¹ STEWART, R.: Phys. Rev. **45**, 488 (1934).

² MÖLLENSTEDT, G., u. W. HUBIG: Optik **11**, 528 (1954).

Fett- oder Ölmoleküle chemisch an die Oberfläche binden. Die Diffusion der Ionen oder Elektronen in der Schicht ist daher für das Bild ohne Bedeutung.

Um das Auflösungsvermögen der beschriebenen Platten ausnützen zu können, müssen die Aufnahmen im Lichtmikroskop betrachtet werden. Das Verfahren liefert positive Bilder, da unbestrahlte Bereiche dunkler wiedergegeben werden als die Umgebung.

Die Anwendungsmöglichkeiten solch kornloser Registrierplatten in der Ionen- und Elektronenmikroskopie sind reichhaltig. Es soll z.B. eine Übersichtsaufnahme für eine statistische Auswertung für einen Objektbereich von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ gemacht werden. Die benötigte Gesamtvergrößerung betrage 5000fach. Da normale Photoplatten nur 5fach nachvergrößert werden können, benötigen wir 100 Photoplatten vom Format $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, um den Objektbereich festhalten zu können. Bei einer kornlosen Platte genügt eine 50fache elektronenoptische Vergrößerung, so daß der zu untersuchende Bereich bequem auf eine Interferenzfilterplatte von $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ festgehalten werden kann. Da die Platte 100fache lichtoptische Nachvergrößerung verträgt, genügt eine Interferenzfilterplatte, um den gesamten Objektbereich zu registrieren. Ein weiterer Anwendungsbereich der Interferenzfilterplatte liegt in der Herstellung von Feinteilungen. Ein Netz kann z.B. elektronenoptisch verkleinert und auf einer Interferenzfilterplatte fixiert werden. Wir erhalten dadurch eine Feinteilung. Zur Herstellung von Skalen können mit einer strichförmigen Elektronensonde Linien nebeneinander gedruckt werden. Durch nachträgliche Metallisierung der unbestrahlten Bereiche gelingt es, den Kontrast beliebig einzustellen.

II. Aufbau der Hochvakuum-Bedampfungsanlage

a) **Hochvakuum-Pumpenaggregat.** Als Hochvakuum-Pumpenaggregat ist ein Pumpstand vom Typ LAB 250 der Gerätebau-Anstalt Balzers, Fürstentum Liechtenstein, eingebaut*.

b) **Verdampfungseinrichtung.** Für die Belegung der Glasoberflächen stehen drei Verdampfungsquellen zur Verfügung. Das Verdampfungsgut wird von Wolframschiffchen aufgenommen. Zur Stromversorgung der Schiffchen dient ein Hochstromtransformator mit 1,2 kVA, der vier verschiedene Ausgangsspannungen mit 1, 2, 4, 16 V und entsprechend abgestuften Ausgangsstromstärken besitzt.

c) **Reinigung der zu belegenden Flächen.** Als Träger für die Interferenzfilter werden Diagläser vom Format $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ verwendet.

* Für freundliche Beratung beim Bau der Bedampfungsanlage danke ich Herrn Dr. M. AUWÄRTER und Herrn Dr. R. HAEFER von der Gerätebau-Anstalt Balzers im Fürstentum Liechtenstein.

Die Vorreinigung der Gläser erfolgt mit Sidol. Dieses wird in Alkohol abgespült und die Glasplatten anschließend mit einem entfetteten Leder trocken gerieben. Als gereinigt kann eine Glasplatte frühestens dann bezeichnet werden, wenn sich beim Anhauchen nicht mehr der diffus reflektierende Wasserniederschlag bildet, sondern wegen der Benetzbarkeit reinen Glases durch Wasser eine gleichmäßig erscheinende Haut zu sehen ist.

Nach dieser Vorreinigung wird vor der Bedampfung der Glasoberfläche in der Glocke noch eine „elektrische Reinigung“ vorgenommen. In einer H_2 - bzw. O_2 -Atmosphäre wird bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg

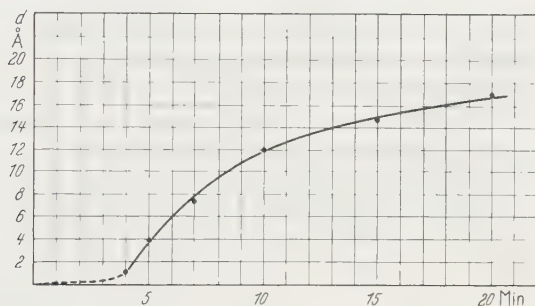


Fig. 4. Schichtwachstum in der Glimmentladung bei 5 kV_{eff}-Spannung und 50 mA Glimmstrom

eine Glimmentladung gebrannt. Die Effektivspannung an der Glimmelektrode beträgt 5 kV, der Glimmstrom 50 mA. Die Stromversorgung erfolgt durch einen Hochspannungstransformator mit Einweggleichrichtung. Die Glimmelektrode wird positiv geschaltet, so daß die Elektronen und negativen Ionen auf die Oberfläche des Glases auftreffen. Als Glimmelektrode wurde Aluminium verwendet, um eine möglichst geringe Kathodenzerstäubung zu erhalten. Die auftreffenden Ionen beseitigen die auf der Glasoberfläche adsorbierten Wassermoleküle und befestigen dafür Kohlenwasserstoff-Polymerisate. Die Dicke dieser Schicht als Funktion von der Zeit wurde nach dem im nächsten Kapitel beschriebenen Verfahren bestimmt (Fig. 4). Die C-Schicht wird dabei in ein Interferenzfilter eingelagert und aus der Farbverschiebung die Dicke der Schicht bestimmt. Daß die Dickenzunahme der Schicht bei größeren Glimmzeiten abnimmt, ist auf eine starke Erwärmung des Objektes zurückzuführen, was eine Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge hat. Der gestrichelte Teil der Kurve kann durch das Nachweisverfahren der C-Schicht mittels stehender Lichtwellen ermittelt werden³. Diese Polymerisat-Schicht haftet sehr gut

³ MÖLLENSTEDT, G., R. SPEIDEL u. W. KOCH: Z. Physik **149**, 377 (1957).

auf der Glasoberfläche, und das Metall, welches auf die C-Schicht aufgedampft wird, haftet nunmehr ebenfalls sehr gut auf seiner Unterlage. Man ist damit in der Lage, Metallschichten praktisch wischfest auf einen Glasträger aufzudampfen.

Um die so erhaltenen Aufdampfschichten zu schützen, werden sie mit einem Diapositiv-Gläschen abgekittet.

III. Sichtbarmachung dünner C-Schichten durch Interferenzlinienfilter

In dem folgenden Abschnitt wird die Sichtbarmachung dünnster C-Schichten durch Einlagerung in ein Interferenzlinienfilter untersucht. M. AUWÄRTER, R. HAEFER und P. RHEINBERGER⁴ haben diese Methode zur Dickenbestimmung von Dielektrika entwickelt und in der Praxis benützt. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut zum Nachweis dünnster C-Schichten. Dabei wird die Absorption wegen der geringen Dicke der verwendeten C-Schichten in erster Näherung vernachlässigt.

a) Wirkungsweise der Interferenzlinienfilter. Die Eigenschaft der von W. GEFFCKEN⁵ zuerst beschriebenen Interferenzmonochromatfilter besteht in der Aussonderung

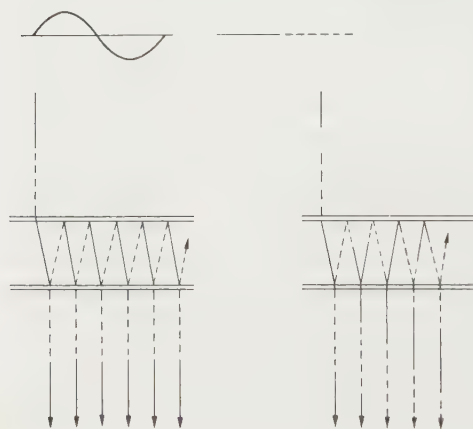


Fig. 2. Schematischer Aufbau und Wirkungsweise eines Interferenzlinienfilters

schmaler Wellenlängenbereiche. Im einfachsten Fall sind diese Filter aus zwei teildurchlässigen Spiegelschichten und einer dazwischenliegenden Distanzschicht aufgebaut (Fig. 2). Eine Welle λ läuft in das Interferenzfilter ein (Wellenberg ausgezogen, Wellental gestrichelt). An den teildurchlässigen Spiegelschichten erhält man Mehrfachreflexionen, die in der Zeichnung seitlich auseinandergezogen sind. Die Dicke der Distanzschicht ist gerade

so eingestellt, daß sie gleich der halben Wellenlänge ist. Der Phasensprung bei der Reflexion soll vorerst unberücksichtigt bleiben. Die aus dem Filter austretenden Teilwellen sind alle in Phase, d. h. sie verstärken sich gegenseitig. Auf der rechten Seite der Zeichnung läuft eine Welle $\lambda + \Delta\lambda$ in

⁴ AUWÄRTER, M.: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten, S. 22. Stuttgart: Wiss. Verlagsgesellschaft 1957.

⁵ GEFFCKEN, W.: Angew. Chem. Ausg. A 1, 1—28 (1948).

dasselbe Interferenzfilter ein. Die aus dem Filter austretenden Teilwellen haben dann eine Phasenverschiebung gegeneinander, sie schwächen sich also gegenseitig. Es wird die erste Teilwelle von der dritten und die zweite Teilwelle von der fünften geschwächt. Erhöht man das Reflexionsvermögen der Spiegelschichten, so werden die austretenden Teilwellen in ihrer Intensität untereinander vergleichbar, d.h. die gegenseitige Schwächung wird stärker. Wir erhalten also ein immer schmäler werdendes Wellenband, das vom Filter durchgelassen wird.

Um die Durchlässigkeit eines Filters als Funktion der Wellenlänge zu erhalten, hat man unter Berücksichtigung der Phasenverhältnisse über die Partialamplituden der austretenden Teilwellen zu summieren und erhält damit die Formel vom Airy-Typ:

$$T = \frac{t^2}{(1-r)^2 + 4r \sin^2 \left(\frac{2\pi n_0 D}{\lambda} - \delta \right)}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet: T die Durchlässigkeit des Filters für die betrachtete Wellenlänge λ , t die Durchlässigkeit und r das Reflexionsvermögen der teildurchlässigen Schicht, von der Dielektrikumsseite her gemessen, und δ der Phasensprung, der bei dieser Reflexion auftritt. D und n_0 sind die Dicke und der Brechungsindex der Distanzschicht.

Für $\sin^2 \left(\frac{2\pi n_0 D}{\lambda} - \delta \right) = 0$ erhält man die Maxima T_m der Transmission:

$$T_m = \frac{t^2}{(1-r)^2} \quad (2)$$

und mit $a + r + t = 1$ erhält man, wenn a das Absorptionsvermögen der teildurchlässigen Schicht bedeutet.

$$T_m = \frac{t^2}{(a+t)^2} \quad (3)$$

für $a=0$ wird $T_m=1$.

Wie aus den Gln. (2) und (3) zu erkennen ist, muß als teildurchlässige Spiegelschicht ein Metall von hohem Reflexionsvermögen r und möglichst geringem Absorptionsvermögen a gewählt werden. Von allen Metallen werden diese beiden Bedingungen von aufgedampftem Silber am besten erfüllt. Es gelingt z.B., Ag-Schichten mit den Werten $r=0,94$, $t=0,01$ und $a=0,05$ herzustellen.

Ein Maximum der Transmission des Filters liegt vor, wenn das Argument des sin:

$$\frac{2\pi n_0 D}{\lambda} - \delta = 0, \pi, 2\pi \dots \quad (4)$$

ist. Dabei ist:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2n_0 k}{n_0^2 - n'^2 - k^2}, \quad (5)$$

und es bedeutet: n' der Brechungsindex, k der Absorptionskoeffizient der Ag-Schicht. Nach den Werten von G. HASS⁶ und R. KRETZMANN⁷ kann $\delta = f(\lambda)$ berechnet werden.

Wir haben es je nach dem in Gl. (4) rechts verwendeten Wert mit der nullten, ersten oder zweiten Ordnung der Interferenz zu tun. Bei einem Filter nullter Ordnung z. B. wird also das Nacheilen der Welle infolge des Laufweges durch das Voreilen infolge des Phasensprunges 2δ gerade kompensiert. Die in der Fig. 2 links aus dem Filter austretenden Teilwellen haben also alle den Gangunterschied 0. Da nun der Phasensprung $\delta < 180^\circ$ ist, muß die optische Dicke für ein Filter nullter Ordnung kleiner $\lambda/2$ sein, was aus Gl. (4) leicht abzulesen ist.

b) Farbverschiebung der Interferenzlinienfilter durch eingelagerte Schichten. Die Sichtbarmachung und Messung dünner Dielektrikumschichten durch Einlagerung in ein Interferenzlinienfilter wurde erstmals

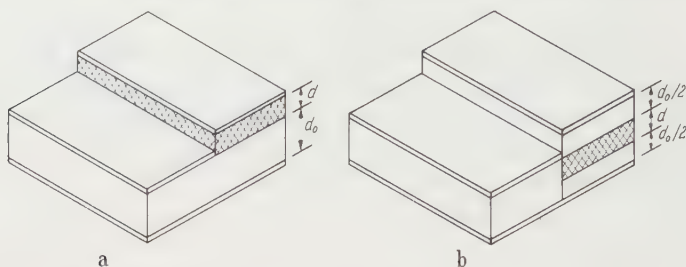


Fig. 3a u. b. Einlagerung einer Schicht in ein Interferenzlinienfilter. a Aufgesetzte Stufe; b eingebettete Stufe

von M. AUWÄRTER⁴ u. Mitarb. gezeigt. Für die Berechnung der Schichtdicke des Dielektrikums aus der Farbverschiebung hat man grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Einlagerung der Schicht in das Interferenzfilter: Die Schicht kann auf das Dielektrikum des Grundfilters aufgesetzt werden (Fig. 3a) oder symmetrisch in das Dielektrikum eingebettet werden (Fig. 3b). Je nachdem, ob nun der Brechungsindex n der Schicht größer, gleich oder kleiner als der Brechungsindex n_0 des Grundfilters ist, hat man folgende Fälle zu unterscheiden:

Aufgesetzte Stufe: 1a: $n = n_0$, 1b: $n > n_0$, 1c: $n < n_0$
 Eingebettete Stufe: 2a: $n > n_0$, 2b: $n < n_0$.

Da wir es in den folgenden Versuchen immer mit C-Schichten zu tun haben, deren Brechungsindex (die Bestimmungsmethode wird später gezeigt) mit $n_c = 2,35$ größer oder gleich dem des Dielektrikums des

⁶ HASS, G.: Optik **1**, 8 (1944).

⁷ KRETZMANN, R.: Ann. d. Phys. **37**, 303 (1940).

Grundfilters ist, braucht der Fall $n < n_0$ (1c, 2b) nicht weiter untersucht zu werden. Wir können uns also auf die Fälle 1a, 1b und 2a beschränken.

1a) *Aufgesetzte Stufe* $n = n_0$. Es soll nun auf ein Grundfilter, dessen optische Dicke $n_0 d_0$ ist, eine Stufe vom gleichen Brechungsindex aufgesetzt werden. Die Frage ist, welche Farbverschiebung $\Delta\lambda$ erhält man für eine Stufe der optischen Dicke $n_0 d$? Wir gehen dabei am besten von der Maximumbedingung der Transmission aus [Gl. (4)] und berechnen die Farbverschiebung $\Delta\lambda$ für ein Filter nullter Ordnung.

Durch Differentiation erhält man:

$$\Delta(n_0 d) = \frac{1}{2\pi} \left(\delta + \frac{\Delta\delta}{\Delta\lambda} \lambda \right) \Delta\lambda. \quad (6)$$

Je kleiner der Wert in der Klammer, um so größer wird also die Farbverschiebung $\Delta\lambda$ für eine Änderung der optischen Dicke $\Delta(n_0 d)$.

Als Beispiel soll die Farbverschiebung eines Filters nullter Ordnung, dessen Transmissionsmaximum bei 5000 \AA liegt, berechnet werden. Als Dielektrikum wird ThF_4 verwendet mit dem Brechungsindex $n_0 = 1,5$. Man erhält:

$$\underline{d = 0,40 \Delta\lambda},$$

d.h. also, um bei einem Filter nullter Ordnung im blauen Spektralgebiet eine Farbverschiebung $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ zu erhalten, muß eine Stufe von $d = 4 \text{ \AA}$ aufgesetzt werden.

Ganz analog zu diesem Fall soll die Farbverschiebung für ein Filter erster Ordnung untersucht werden. Durch Differentiation erhält man:

$$\Delta(n_0 d) = \frac{1}{2\pi} \left(\pi + \delta + \lambda \frac{\Delta\delta}{\Delta\lambda} \right) \Delta\lambda. \quad (7)$$

Ein Vergleich mit Gl. (6) läßt deutlich erkennen, daß hier der Ausdruck in der Klammer um den Faktor π größer geworden ist, die Farbverschiebung demnach also kleiner. Zur Sichtbarmachung dünnster Schichten werden wir also weiterhin nur Filter nullter Ordnung verwenden.

1b) *Aufgesetzte Stufe* $n > n_0$. Für das Transmissionsmaximum einer aufgesetzten Stufe, deren Brechungsindex n größer ist als der des Grundfilters n_0 , erhält man nach den theoretischen Überlegungen von R. HAEFER⁸ eine erweiterte Formel vom Airy-Typ. Daraus ergibt sich für Filter nullter Ordnung folgende Bedingung für das Transmissionsmaximum:

$$\frac{2\pi}{\lambda} (n_0 d_0 + n d) - \frac{1}{2} (\delta + \delta' + \varphi) = 0. \quad (8)$$

⁸ HAEFER, R.: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten, S. 123. Stuttgart: Wiss. Verlagsgesellschaft 1957.

Dabei bedeutet:

- λ die von der Stufe durchgelassene Wellenlänge,
- $n_0 d_0$ die optische Dicke des Grundfilters,
- nd die optische Dicke der Stufe,
- δ Phasensprung an Silber gegen n_0 ,
- δ' Phasensprung an Silber gegen n ,
- ϱ berücksichtigt die Grenzfläche zwischen Grundfilter und Stufe.

Die Größe φ errechnet man aus:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{-\varrho(1+r) \sin \left(\frac{4\pi n_0 d_0}{\lambda} - \delta \right) + \varrho^2 \sqrt{r} \sin 2 \left(\frac{4\pi n_0 d_0}{\lambda} - \delta \right)}{\sqrt{r} - \varrho(1+r) \cos \left(\frac{4\pi n_0 d_0}{\lambda} - \delta \right) + \varrho^2 \sqrt{r} \cos 2 \left(\frac{4\pi n_0 d_0}{\lambda} - \delta \right)}, \quad (9)$$

wobei $\varrho = \frac{n_0 - n}{n_0 + n}$ ist. Das Reflexionsvermögen r der Ag-Belegung muß von n_0 her gemessen werden und wird am besten aus Halbwertsbreite und Lage des Durchlässigkeitsmaximum des Grundfilters bestimmt.

Als Beispiel soll die Farbverschiebung $\Delta\lambda$ berechnet werden, die man erhält, wenn auf dasselbe Grundfilter wie in 1a) eine C-Schicht aufgesetzt wird ($\lambda_m = 5000 \text{ \AA}$). Für eine aufgesetzte C-Stufe erhält man den Wert:

$$\underline{d = 0,51 \Delta\lambda}.$$

Um also auf ein Grundfilter aus ThF_4 , dessen Filterschwerpunkt bei $\lambda_m = 5000 \text{ \AA}$ liegt, eine Farbverschiebung von $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ hervorzurufen, muß eine C-Stufe von $d = 5,1 \text{ \AA}$ aufgesetzt werden. $d/\Delta\lambda$ ist kein konstanter Wert, sondern hängt von der optischen Dicke des Grundfilters und von der Höhe der C-Stufe ab. Der errechnete Wert gilt daher nur für die angegebenen Daten.

Es soll noch die Abhängigkeit der Farbverschiebung von der Höhe der Stufe für ein Grundfilter, dessen Dielektrikum aus ZnS besteht, untersucht werden. Für aufgedampfte ZnS-Schichten hat man nach J.L. ROOD⁹ den Brechungsindex $n = 2,22$ einzusetzen. Die anderen Werte des Grundfilters sollen wie bei den vorhergehenden Beispielen beibehalten werden. Für die aufgesetzte C-Schicht erhält man hier:

$$\underline{d = 0,22 \Delta\lambda},$$

d.h. um eine Farbverschiebung $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ im Interferenzfilter zu erhalten, muß eine C-Stufe von $d = 2,2 \text{ \AA}$ aufgesetzt werden.

⁹ Rood, I.L.: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 201 (1951).

Aus diesen beiden betrachteten Beispielen erhält man das Ergebnis, daß für eine aufgesetzte *C*-Stufe die erhaltene Farbverschiebung um so größer wird, je weniger der Brechungsindex des Grundfilters sich von dem der *C*-Stufe unterscheidet.

2a) *Eingebettete Stufe* $n > n_0$. Für eine nach Fig. 5b in das Interferenzfilter eingelagerte Stufe erhält man wieder, nach der Theorie von R. HAEFER⁸, eine entsprechend erweiterte Formel vom Airy-Typ. Dabei ist die Stufe genau symmetrisch in das Dielektrikum eingelagert.

Die Rechnung ergibt für eine in ThF_4 als Dielektrikum eingelagerte *C*-Schicht, wenn die Lage des Durchlässigkeitsmaximums wie in den vorigen Beispielen beibehalten wird ($\lambda m = 5000 \text{ \AA}$):

$$\underline{d = 0,15 \Delta \lambda},$$

d.h. um eine Farbverschiebung $\Delta \lambda = 10 \text{ \AA}$ zu erhalten, muß eine *C*-Schicht von $d = 1,5 \text{ \AA}$ in das Interferenzfilter eingelagert werden.

Aus diesen Beispielen ist klar zu ersehen, daß die symmetrische Einlagerung der *C*-Schicht in ein Interferenzfilter die größte Farbverschiebung ergibt. Dennoch können wir die symmetrische Einlagerung der *C*-Schicht zur kornlosen Fixierung von Ionenbildern nicht verwenden, da eine adsorbierte Wasserhaut auf dem verwendeten Dielektrikum nicht mehr entfernt werden kann. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, die *C*-Stufe aufzusetzen.

c) **Maximale Kontrastempfindlichkeit des Auges.** In dem folgenden Abschnitt wird geklärt, in welchen Spektralbereich das Grundfilter gelegt werden muß, um eine möglichst geringe Farbverschiebung $\Delta \lambda$ mit dem Auge noch wahrnehmen zu können. Wie aus der Physiologie des menschlichen Auges hervorgeht, vermag ein normales Auge etwa 130 Spektralfarben zu unterscheiden. Dies würde bedeuten, daß zwei Spektralfarben etwa 25 \AA auseinander liegen müssen, damit sie auf Grund ihres Farbtones noch zu unterscheiden sind. Dagegen empfindet das Auge zwei aneinandergrenzende Spektralfarben, die sich in ihrer Wellenlänge nur wenig unterscheiden ($\Delta \lambda = 10 \text{ \AA}$) und gleiche Intensität haben, auf Grund der spektralen Empfindlichkeit des Auges als verschieden hell. Dies soll an einem gekreuzten Stufenfilter deutlich gemacht werden.

In Fig. 4 ist die spektrale Empfindlichkeitskurve des Auges bei Tagessehen wiedergegeben. Die Empfindlichkeit des Auges steigt im blauen Spektralgebiet, durchläuft im grünen ein Maximum und fällt im roten Spektralbereich wieder ab. Betrachtet man also ein kontinuierliches Spektrum gleicher Intensität für alle Wellenlängen, so erscheint dem Auge die Spektralfarbe grün heller als blau und rot.

Wir stellen uns ein gekreuztes Stufenfilter her. In Fig. 5 wird der schematische Aufbau gezeigt. Auf eine teildurchlässige Ag-Schicht wird eine gleichmäßige Dielektrikumsschicht aufgedampft, mit einer optischen

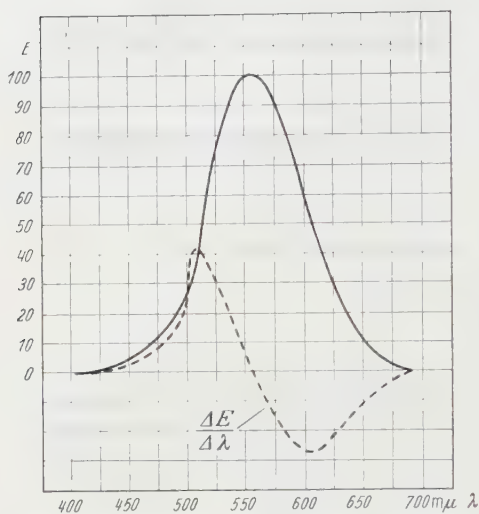


Fig. 4. Spektrale Empfindlichkeit des Auges bei Tagessehen

so stellen wir fest, daß eine Verschiebung des Durchlässigkeitsmaximum nach längeren Wellen im blauen Spektralbereich (400 bis 500 $m\mu$) von

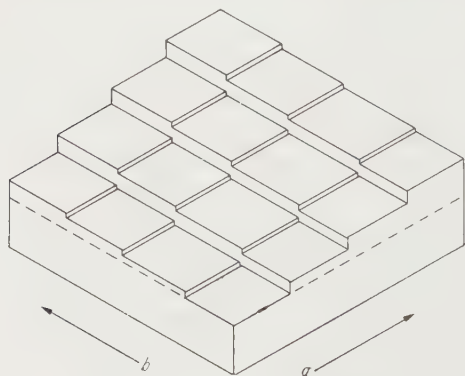


Fig. 5. Modell eines gekreuzten Stufenfilters

roten Spektralbereich fällt dagegen die Empfindlichkeitskurve des Auges. In Richtung b sehen wir daher jede Stufe dunkler werden gegenüber der vorhergehenden. Aus der gestrichelten Kurve (Fig. 4) können wir die größte Empfindlichkeitsänderung ablesen. Sie liegt bei 505 $m\mu$ und 605 $m\mu$. Eine Farbverschiebung im Interferenzfilter von $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$

Dicke von etwa 150 \AA (gestrichelt gezeichnet). In Richtung a dampfen wir grobe Dielektrikumsstufen auf von 100 \AA optischer Dicke. In Richtung b legen wir darüber feine Dielektrikumsstufen von 3 bis 5 \AA Höhe. Als Abschluß wird die zweite teildurchlässige Ag-Schicht darübergedampft. In Richtung a haben wir ein blaues, grünes, gelbes und rotes Interferenzfilter. In Richtung b erhalten wir eine Farbverschiebung durch die feinen Stufen, um $\Delta\lambda \approx 10 \text{ \AA}$ nach längeren Wellen hin. Erinnern wir uns an die spektrale Empfindlichkeitskurve des Auges,

dem Auge als Erhöhung der Intensität empfunden wird, da in diesem Bereich die Empfindlichkeitskurve stark ansteigt. Dies ist auf dem Stufenfilter auch deutlich zu beobachten. In Richtung b erkennt man im blauen Spektralbereich jede Stufe heller gegenüber der vorhergehenden. Bei 555 $m\mu$ hat die Empfindlichkeitskurve ihr Maximum, d.h. dort verschwinden die Dielektrikumsstufen im Interferenzfilter. Im

kann in diesen beiden Bereichen noch deutlich wahrgenommen werden. Die relative Empfindlichkeitsänderung des Auges beträgt für diese Farbverschiebung im blauen Spektralbereich 2,0% und im roten Spektralbereich 1,5%.

Es bleibt zu untersuchen, bei welchem Durchlässigkeitsgrad des Filters Dielektrikumsstufen von 3 Å Höhe am deutlichsten zu erkennen sind. Zu diesem Zweck werden sechs Interferenzfilter mit demselben Filterschwerpunkt und den Transmissionswerten 32%, 20%, 11%, 5%, 3%, 1,5% nebeneinander gelegt. Senkrecht dazu sind Dielektrikumsstufen von 3 Å Höhe eingelagert. Man erkennt aus den hergestellten Filtern, daß bei einem Durchlässigkeitswert von 5,0% und den darunterliegenden Werten sich die Stufen deutlich unterscheiden.

Aus diesen Untersuchungen erhalten wir das Ergebnis: Um Dielektrikumsstufen von 3 Å Höhe deutlich sichtbar machen zu können, müssen die Grundfilter entweder in den blauen oder roten Spektralbereich gelegt werden, keinesfalls aber nach grün. Die Durchlässigkeit der Filter soll 5,0% nicht überschreiten.

IV. Messungen an den durch Ionenbeschuß gebildeten C-Schichten

Nach den in Abschn. III angegebenen Formeln kann die Dicke einer C-Schicht durch Einlagerung in ein Interferenzlinienfilter aus der Farbverschiebung bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, daß der Brechungsindex n_c der C-Schicht bekannt ist. Der Brechungsindex n_c wird zur Sicherheit nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt. Es wird dann die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht auf der Interferenzfilterplatte in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Ferner wird der Einfluß eines Kühlfingers auf das Schichtwachstum festgestellt.

a) **Bestimmung des Brechungsindex n_c der C-Schicht.** Der Brechungsindex n_c der C-Schicht wird direkt mit Hilfe von Interferenzfiltern bestimmt, welche als Dielektrikum Kohlenstoff eingelagert haben. Für ein Filter nullter Ordnung gilt:

$$\frac{2\pi n_c d}{\lambda} - \delta = 0, \quad (10)$$

wobei

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2n_c k}{n_c^2 - n'^2 - k^2} \quad (11)$$

ist. Da der Phasensprung δ eine Funktion von n_c und λ ist, erhält man das Ergebnis am besten durch graphische Lösung. In Fig. 6 ist δ als Funktion von n für verschiedene Wellenlängen λ aufgetragen. Die gewonnenen Werte wurden aus Gl. (11) errechnet. In Gl. (10) wird d durch Vielstrahlinterferenzen nach TOLANSKY und λ im Spektralphotometer gemessen.

Man erhält damit $\delta = \text{const} \times n_c$, also eine Geradengleichung. Der Schnittpunkt der Geraden mit $\delta = f(n)$ ergibt den gesuchten Brechungsindex n_c der C-Schicht.

Der Aufbau der C-Schicht geschieht durch Beschuß einer im Vakuum befindlichen Oberfläche² durch Sauerstoff- und Stickstoff-Ionen. Die zum Schichtwachstum benötigten Kohlenwasserstoffe stammen aus dem Restgas der Hochvakuumapparatur und werden hauptsächlich von der

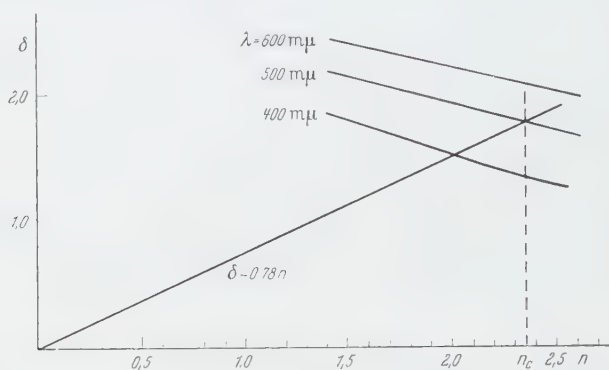


Fig. 6. Bestimmung des Brechungsindex n_c der C-Schicht (Graphische Lösung). Der Phasensprung δ ist gegen Silber berechnet

Öldiffusionspumpe nachgeliefert. Die Umwandlung der organischen Substanz, aus welcher der Niederschlag gebildet wird, geht auf der Oberfläche des Objektes vor sich und nicht im Dampf. Untersuchungen von E. ENNOS¹⁰ haben gezeigt, daß der Niederschlag auch durch Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit organischen Molekülen auf der Oberfläche gebildet wird, daß diese Moleküle aus dem Restgas stammen und auch von dort nachgeliefert werden. Als Ionenquelle wurde eine von C. HAILER¹¹ angegebene Bauart verwendet, die durch den kurzen Abstand zwischen Kathode (Blende) und Anode einen konzentrierten Ionenstrahl liefert. Als Gas für die Entladung wurde Luft eingelassen. Der Gasstrom konnte durch ein Nadelventil geregelt werden.

Um die beiden Größen d und λ in Gl. (10) an der gleichen Interferenzfilterplatte messen zu können, wurde in den Ionenstrahl ein Gitter nach Fig. 7a gebracht. Auf einer Glasplatte mit einem teildurchlässigen Ag-Belag wächst an den vom Ionenstrahl getroffenen Stellen die C-Schicht auf. Durch den vorgegebenen Stegabstand des Gitters erhalten wir 3 mm breite C-Streifen in 3 mm Abstand voneinander. Nach dem Beschuß wird eine zweite teildurchlässige Ag-Schicht über die gesamte Ober-

¹⁰ ENNOS, E.: Brit. J. Appl. Phys. **4**, 101 (1953).

¹¹ HAILER, C.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **17**, 115 (1938).

fläche aufgedampft (Fig. 7b). Die Dicke d der eingelagerten C-Schicht wird mit dem Vielstrahl-Interferometer nach TOLANSKY¹² bestimmt. An den beschossenen Stellen haben wir ein Interferenzfilter. Die Lage des Filterschwerpunktes λ_m wird am Spektralphotometer gemessen. Wegen der Inhomogenität des Ionenstrahls (die Ionenstromdichte nimmt nach dem Rand ab) werden benachbarte Kohlenstoffstreifen nicht dieselbe Höhe haben, es muß deshalb an der Stelle, wo λ_m bestimmt wurde, auch d gemessen werden. Man erhält aus diesen Messungen einen mittleren Brechungsindex der C-Schicht von

$$n_c = 2,35 \pm 1,5 \%$$

Eine Abhängigkeit der Brechzahl von der Dicke der Schicht konnte nicht festgestellt werden.

Um einen eventuellen Fehler bei der Bestimmung von n_c nach diesem Verfahren auszuschalten, wurde der gewonnene Wert durch die Einbet-

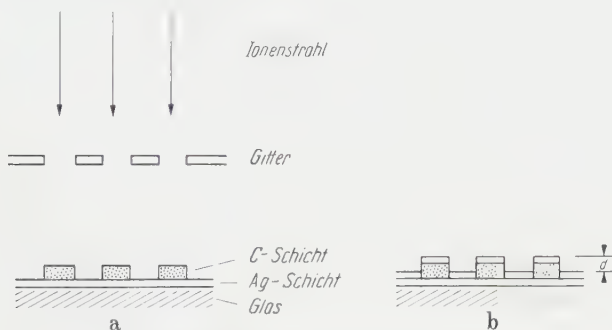


Fig. 7. Kohlenstoff-Filter zur Bestimmung von d und λ

tungsmethode nachgeprüft. Eine auf eine NaCl-Spaltfläche aufgeschossene C-Schicht wurde abgelöst und in Schwefel eingebettet. Der Brechungsindex von Schwefel beträgt $n_s = 2,00$. Aus der Wanderung der Beckeschen Linien erkennt man, daß der Brechungsindex der C-Häutchen größer ist als der von Schwefel. Ein anderes Häutchen bettet man in Selen ein. Der Brechungsindex von Selen beträgt $n_{se} = 2,70$. Hier stellt man fest, daß $n_c < n_{se}$ ist. Durch Mischen von Selen und Schwefel läßt sich jede gewünschte Brechzahl zwischen 2,00 und 2,70 einstellen. Die Werte der Mischung lassen sich in erster Näherung durch lineare Interpolation aus den beiden Mischungspartnern gewinnen. Auf diesem Wege kann gezeigt werden, daß der Brechungsindex der C-Schicht $2,3 < n_c < 2,4$ sein muß. Das Ergebnis des ersten Verfahrens wird dadurch bestätigt.

¹² TOLANSKY, S.: Multiple-Beam Interferometry. Oxford 1948,

b) Wachstumsgeschwindigkeit der C-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur. Nachdem der Brechungsindex der C-Schicht bekannt ist, kann nach den Gleichungen in Kap. IIIb aus der Farbverschiebung im Interferenzfilter die Dicke der eingelagerten Schicht berechnet werden. Weiter geht aus den durchgerechneten Beispielen hervor, daß wir, um eine möglichst große Farbverschiebung zu erhalten, die C-Schicht in

das Dielektrikum einbetten müssen. Da jedoch durch den Ionenbeschuß das Dielektrikum teilweise abgebaut und verändert wird, lassen wir die Niederschlagsschicht direkt auf die teildurchlässige Ag-Schicht aufwachsen.

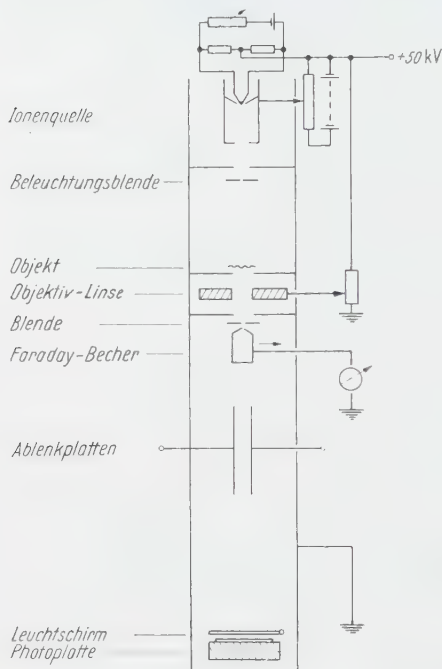


Fig. 8. Schematischer Aufbau des Ionenmikroskops

Zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit der C-Schicht wurde der in Fig. 8 wiedergegebene Aufbau verwendet. Die Ionen erhalten wir aus einer thermischen Ionenquelle. Als ionenemittierende Substanz wird die Verbindung $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ verwendet¹³. Das Strahlerzeugungssystem leuchtet das Objekt gleichmäßig aus. In der Objektebene soll vorerst nur eine Blende aufgestellt werden. Die elektrostatische Objektivlinse bildet die Objektebene auf den Leuchtschirm ab.

Dicht unterhalb der Objektivlinse kann ein Faraday-Becher in den Strahl geschwenkt werden, um den Ionenstrom zu messen. Der in der Größenordnung von 10^{-7} Amp liegende Ionenstrom erzeugt an einem Hochohmwiderstand einen Spannungsabfall, der mit einem Röhrenvoltmeter gemessen wird. An Stelle der Photoplatte wird die Interferenzfilterplatte gelegt, auf welche die C-Schicht aufwachsen soll. Um die neutralen Li-Atome von den Ionen zu trennen, wird an ein elektrostatisches Ablenkssystem eine Spannung von etwa 1 kV gelegt. Es ist somit möglich, vier Meßpunkte auf eine Interferenzfilterplatte zu drucken. Der Träger der Interferenzfilterplatte kann durch eine Kühleinrichtung und eine Heizung auf jede gewünschte Temperatur von

¹³ COUCHET, G.: Ann. d. Phys. 9, 731 (1954).

—100° C bis +300° C gebracht werden. Die Temperatur der Glasplatte wird dabei über ein Thermoelement kontrolliert.

Die Glasplatte mit einer teildurchlässigen Ag-Schicht wird in das Ionenmikroskop gebracht, die Apparatur auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ausgepumpt. Vor der Belichtung wird die Interferenzfilterplatte bereits 15 min auf der gewünschten Temperatur gehalten. Sodann wird der Ionenstrom auf 10^{-7} Amp eingestellt (Faraday-Becher). Die Energie der Lithium-Ionen beträgt 36 keV. Zur Belichtung wird der Leuchtschirm hochgeklappt. Um bei hohen Temperaturen noch zu meßbaren Schichtdicken zu kommen, wurde eine Belichtungszeit von 10 min gewählt. Nach dieser Zeit wird nochmals der Ionenstrom gemessen. Bevor die Interferenzfilterplatte ausgeschleust wird, muß sie wieder auf Zimmertemperatur gebracht werden, um bei den Tieftemperaturmessungen eine Vereisung der Platte durch kondensierende Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Anschließend wird in der Bedampfungsanlage das Filter vervollständigt. Die Farbverschiebung wird im Spektralphotometer vermessen und daraus die Dicke der aufgewachsenen Schicht aus den Gleichungen in Kap. III berechnet.

In Fig. 9 ist der Einfluß der Temperatur der Unterlage durch die Farbverschiebung demonstriert. Die C-Schichten sind dabei in a) bei etwa —50° C, b) —60° C, c) —70° C und d) —80° C aufgewachsen. Aus den gemessenen Farbverschiebungen ergeben sich die Dicken der aufgewachsenen Schichten a) 250 Å, b) 300 Å, c) 370 Å und d) 450 Å. In der Mitte der Aufnahme haben wir die Niederschlagsbildung durch neutrale Teilchen. Wie Vergrößerungen der Aufnahmen erkennen lassen, ist die C-Schicht an den beschossenen Stellen nicht homogen aufgewachsen. Betrachtet man eine Stelle im Lichtmikroskop, so stellt man fest, daß in die C-Schicht dendritisch aufgewachsene Eiskristalle eingelagert sind, die bei Zimmertemperatur in feine Wassertröpfchen übergehen. Durch Zusatz von P_2O_5 kann bei tiefen Temperaturen die Kondensation der Luftfeuchtigkeit in der Apparatur auf ein Minimum herabgedrückt, jedoch nicht völlig verhindert werden. Eine strukturlose Niederschlagsschicht erhalten wir daher bei der benutzten Apparatur nur, wenn sich die Interferenzfilterplatte auf etwa Zimmertemperatur befindet. Unter den vorher geschilderten Bedingungen kann nun die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben werden (Fig. 11). Während bei tiefen Temperaturen die Wachstumsgeschwindigkeit der Niederschlagsschicht schnell zunimmt, wird bei Temperaturen über 0° C nur eine sehr schwache Abnahme des Schichtwachstums beobachtet. Bei der Temperatur von +110° C wird das Schichtwachstum auf der Interferenzfilterplatte gleich 0. Selbst nach einer Beschußzeit von 1 Std kann in dem Interferenzfilter keine Farbverschiebung beobachtet werden. Bei



Fig. 9. Farbverschiebung im Interferenzlinienfilter als Funktion von der Temperatur der Unterlage. Kleiner Mittelfleck rührt von Neutralteilchen her, *a*) -50°C , *b*) -60°C , *c*) -70°C , *d*) -80°C

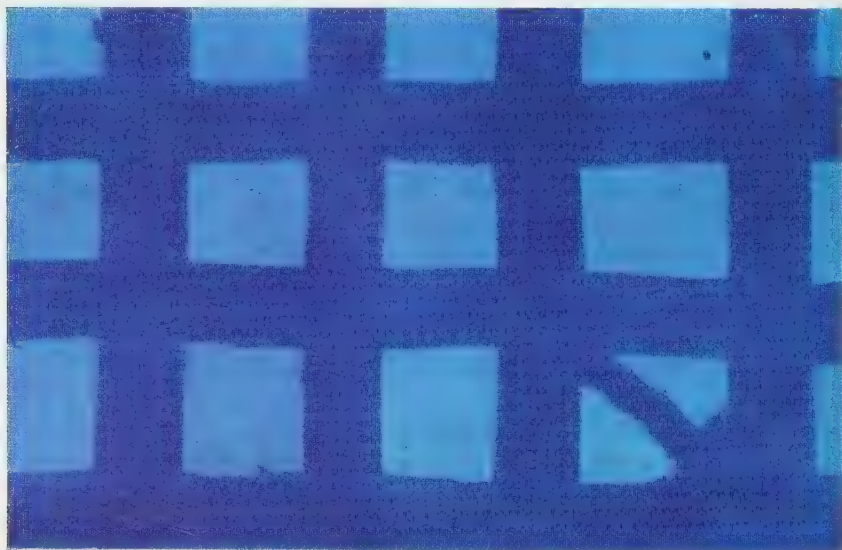


Fig. 10. Interferenzfilteraufnahme (Kontaktbild) von einem $50\text{ }\mu\text{-Netz}$, lichtoptisch 300fach nachvergrößert

einer Temperatur von 30°C erhalten wir eine Wachstumsgeschwindigkeit von $0,8\text{ \AA}$ pro min.

Es ist nun von Interesse, für die Anwendung des Verfahrens zur kornlosen Fixierung von Ionenbildern, wieviel C-Atome von jedem Ion im Mittel auf der Ag-Oberfläche befestigt werden. Wir können dies leicht für Zimmertemperatur aus dem gemessenen Wert der Wachstumsgeschwindigkeit abschätzen. Der beschossene Bereich auf der Interferenzfilterplatte beträgt 1 cm^2 . Daraus errechnet man das Volumen der C-Schicht nach 10 min Belichtungszeit zu $8 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^3$. Für die

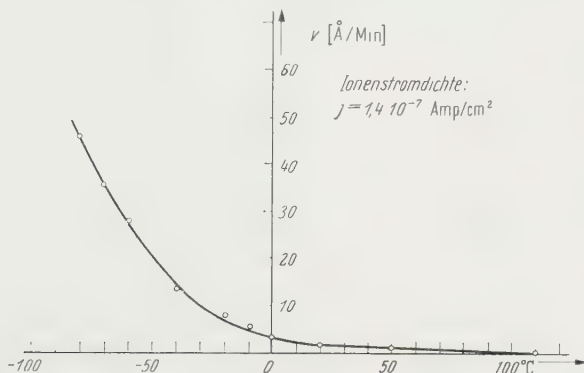


Fig. 11. Wachstumsgeschwindigkeit der Niederschlagsschicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Dichte der Niederschlagsschicht wurde von H. KÖNIG¹⁴ der Wert $\rho = 1,3\text{ g/cm}^3$ bestimmt. Damit erhalten wir die Anzahl der C-Atome in dem angegebenen Volumen: $5,2 \cdot 10^{15}$ C-Atome. Die Zahl der in 10 min auf 1 cm^2 aufgeschossenen Ionen kann aus der Strommessung mit dem Faraday-Becher bestimmt werden. Wir erhalten den Wert $5,7 \cdot 10^{14}$ Ionen. Es werden also im Mittel von jedem Ion auf der Interferenzfilterplatte 9 C-Atome befestigt. Die Adsorptionsschicht auf der Oberfläche der beschossenen Platte, aus der die C-Atome stammen, wird von großen Fettmolekülen gebildet, die ein Vielfaches der pro Ion angeagelten C-Atome enthalten. Wir können daher aus diesem Ergebnis entnehmen, daß mehrere Ionen nötig sind, um ein Fettmolekül an seine Unterlage zu binden.

c) Verhinderung der Niederschlagsbildung. Wie aus den Meßergebnissen des vorhergehenden Abschnittes bekannt ist, läßt sich der Niederschlag durch Aufheizen der Interferenzfilterplatte auf mindestens 110°C verhindern. Es soll nun noch der Einfluß einer über der Interferenzfilterplatte angebrachten Kühlschlange auf die Schichtbildung untersucht werden. In Fig. 12 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Zunächst wird nur die Kühlschlange (Teil I) ins Vakuum

¹⁴ KÖNIG, H., u. G. HELWIG: Z. Physik **129**, 491 (1951).

gebracht. Die Interferenzfilterplatte wird 30 min mit einem Ionenstrom von $0,9 \cdot 10^{-7}$ Amp beschossen. Aus der Farbverschiebung im Interferenzfilter können wir wieder die Dicke der eingelagerten Schicht bestimmen. Dabei stellt man fest, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der C-Schicht auf $0,5 \text{ \AA}$ pro min abgenommen hat, d.h. also fast um den Faktor 2. Um die gekühlte Oberfläche zu vergrößern, wurde ein Kupferrohr von 8 cm Länge in die Kühlschlange eingelötet (Teil II). Dadurch erreicht man eine weitere geringe Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit. Soll das Wachstum der Schicht vollständig verschwinden, so muß verhindert werden, daß Fettmoleküle von der Wand des Vakuum-

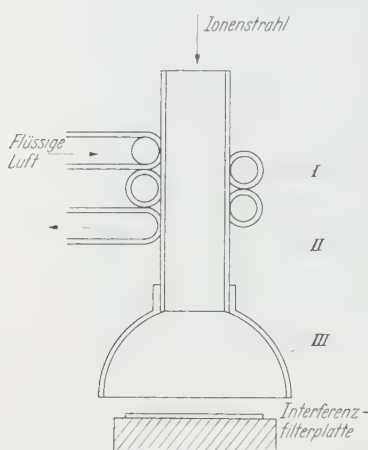


Fig. 12. Kühlvorrichtung zur Verhinderung der Niederschlagsbildung

gefäßes direkt auf die Interferenzfilterplatte gelangen können. Zu diesem Zweck wurde eine Kupferglocke an das Kupferrohr angelötet (Teil III). Durch die Kugelform des Abschirmbleches erreicht man, daß die Interferenzfilterplatte kaum abgekühlt wird. Nach einer Beschußzeit von 1 Std kann noch keine Farbverschiebung im Interferenzfilter festgestellt werden. Da sich durch Einlagerung in ein Interferenzfilter noch C-Schichten von 3 \AA Dicke deutlich nachweisen lassen, bedeutet dies eine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit unter $0,05 \text{ \AA}$ pro min.

V. Interferenzfilteraufnahmen

Nachdem wir die optimale Kontrastempfindlichkeit der Interferenzfilter und die zu erwartende Wachstumsgeschwindigkeit der C-Schicht kennen, soll das Verfahren auf seine Brauchbarkeit zur kornlosen Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern geprüft werden. Es ergeben sich dabei Belichtungszeiten für eine Interferenzfilteraufnahme bei 50facher ionenoptischer Vergrößerung von etwa 10 min. Für Elektronen haben wir eine um den Faktor 400 geringere Empfindlichkeit, so daß die Sichtbarmachung von Elektronenbildern durch die Interferenzfilterplatte zunächst aussichtslos erscheint. Durch nachträgliche Bedampfung der „belichteten“ Interferenzfilterplatte mit Zink gelingt es jedoch, die Empfindlichkeit der Platte soweit zu steigern, daß sie auch für Aufnahmen im Elektronenmikroskop verwendet werden kann.

a) Prüfung des Verfahrens auf seine Eignung als kornlose Photoplatte. Soll die Bildung der C-Schicht an der Auftreffstelle eines Ionenstrahls zur Erzeugung von Bildern verwendet werden, so ist die Interferenz-

filterplatte auf zwei Eigenschaften zu prüfen: Die C-Atome dürfen nur an der Auftreffstelle eines Ions befestigt werden. Ferner muß die C-Schicht kornlos sein. Unter kornlos wollen wir hier verstehen, daß das Korn mindestens unter der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops liegt. Wie weit die Platte diese Bedingungen erfüllt, soll der Schattenwurf eines Netzes zeigen.

Die Belichtung und Entwicklung einer Interferenzfilteraufnahme ist in Fig. 13 demonstriert. Auf ein Diaglas haben wir eine teildurchlässige Ag-Schicht gedampft. Diese Platte wird nun dem Ionen- oder Elektronenstrahl ausgesetzt. In unserem Fall entsteht ein Schattenwurf

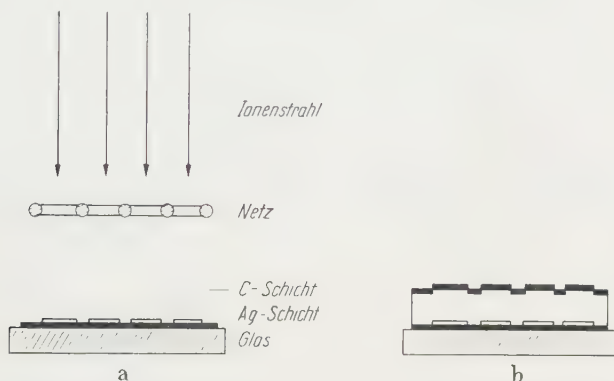


Fig. 13. Belichtung a und Entwicklung, b einer Interferenzfilteraufnahme

eines Netzes. An den Auftreffstellen der Ionen werden C-Atome auf ihrer Unterlage befestigt. Die vor dem Beschuß auf der Ag-Oberfläche adsorbierten Öl- oder Fettmoleküle werden durch den Ionenbeschuß dissoziiert. Die Rekombination führt dann zu einer stabilen chemischen Verbindung mit einer Bindungsenergie, die größer ist, als die mögliche thermische Energie. Der Wachstumsprozeß erfolgt so lang, wie der Ionenstrahl auf die Platte gerichtet ist. Die Interferenzfilteraufnahme wird dadurch entwickelt, daß eine gleichmäßige Dielektrikumsschicht und teildurchlässige Ag-Schicht über die gesamte Oberfläche gedampft wird, so daß man ein Interferenzlinienfilter erhält. An den Einlagerungsstellen des Kohlenstoffs in das Interferenzfilter ist die optische Dicke größer als an den unbeschossenen Stellen. Es ergibt sich daher eine Farbverschiebung nach längeren Wellen gegenüber dem Grundfilter.

Um die beiden obengenannten Voraussetzungen, die an die Platten zu stellen sind, prüfen zu können, machen wir ein Kontaktbild von einem 50μ -Netz. Die Fig. 10 zeigt eine 300fache lichteoptische Nachvergrößerung der Interferenzfilteraufnahme. Das Korn der Platte liegt unter dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops. An der scharfen Zeichnung der Aufnahme erkennen wir, daß der C-Stoff nur an der

Auftreffsstelle der Ionen aufwächst. Die beschossenen Stellen der Interferenzfilterplatte erscheinen hier heller gegenüber den unbeschossenen Stellen, da die spektrale Empfindlichkeit des Auges im blauen Bereich steigt.

Wie aus den Berechnungen in Kap. III,2 hervorgeht, erhält man die größte Farbverschiebung, wenn das C-Bild in ThF_4 als Dielektrikum symmetrisch eingelagert wird. Auf dem Weg von der Bedampfungs-

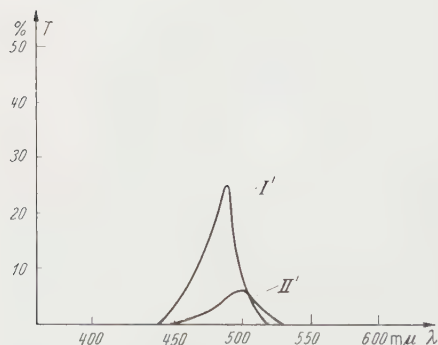
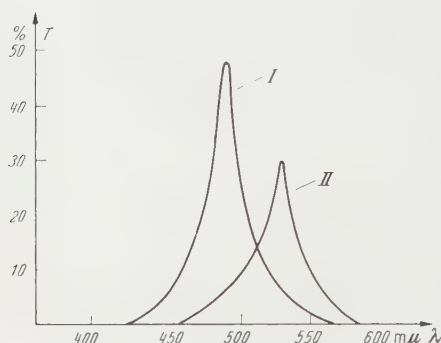


Fig. 14. Kontraststeigerung einer Interferenzfilteraufnahme durch Zusatzfilter. Oben: Durchlässigkeitskurve des Grundfilters *I* und der bestrahlten Stellen *II*. Unten: Steigerung des Kontrastes durch ein Zusatzfilter

Empfindlichkeit des Auges als Kontrast. Es soll nun gezeigt werden, wie durch Hintereinanderschaltung einer Interferenzfilterplatte und einem geeigneten Interferenzlinienfilter der Kontrast einer Aufnahme gesteigert werden kann.

Im oberen Teil der Fig. 14 sind die spektralen Intensitätskurven von einem Netzbild aufgenommen. Das Grundfilter liegt im blau-grünen Spektralbereich, die Maschen sind durch eine Farbverschiebung nach gelb zu erkennen. Kurve *I* gibt die spektrale Intensitätsverteilung des Grundfilters wieder, also der Stellen der Interferenzfilteraufnahme, die nicht bestrahlt wurden. Der Filterschwerpunkt liegt bei $490 \text{ m}\mu$, die Durchlässigkeit beträgt $T = 48\%$. Durch die eingelagerte C-Schicht

anlage zum Elektronenmikroskop beschlägt sich die Oberfläche der Interferenzfilterplatte mit Wassertröpfchen, die dem C-Bild überlagert, in das Filter mit eingebaut werden und beim Betrachten der Aufnahme ein Korn vortäuschen. Die Wassertröpfchen haften dabei so stark an der Oberfläche, daß sie durch Beglimmen nicht entfernt werden konnten. Deshalb wurde das C-Bild auf die Ag-Schicht gedruckt. Hier erhalten wir selbst bei nachträglicher Bedampfung mit ZnS als Dielektrikum eine etwas geringere Farbverschiebung, jedoch lassen sich die Wassertröpfchen durch kurzes Beglimmen vor der Bedampfung des Dielektrikums leicht entfernen.

b) Kontraststeigerung durch Zusatzfilter. Wie in Kap. III, c gezeigt wurde, empfindet unser Auge eine geringe Farbverschiebung infolge der spektralen

wird der Filterschwerpunkt in den Maschen des Netzes nach längeren Wellen verschoben (Kurve *II*). Die Abnahme des Transmissionsmaximum auf 30% kommt durch die Änderung der optischen Konstanten mit der Wellenlänge und durch das schwache Absorptionsvermögen der eingelagerten dünnen C-Schicht zustande.

Im unteren Teil der Fig. 14 ist vor die Interferenzfilteraufnahme ein Linienfilter geschaltet mit ähnlicher Durchlässigkeit wie das Grundfilter. Wir wollen es als Kontrastfilter bezeichnen. In *I'* ist die im Spektralphotometer gemessene Verteilung von Kontrastfilter + Grundfilter gemessen. Die Durchlässigkeit des Filtersystems sinkt auf 25% ab. Durch das Kontrastfilter fällt auf die Interferenzfilteraufnahme nur Licht der Verteilung *I*; das hat zur Folge, daß die Intensität in den Maschen des Netzes stark absinkt (Kurve *II'*). Die Durchlässigkeit der Interferenzfilteraufnahme + Kontrastfilter an Stelle der Maschen liegt bei 5%. Praktischerweise verwendet man als Kontrastfilter ein Interferenzfilter, dessen Filterschwerpunkt bei längeren Wellenlängen liegt als der des Grundfilters. Durch Neigen des Filters gegen die Einfallsrichtung des Lichtes kann der Durchlässigkeitsbereich nach kürzeren Wellen verschoben werden. Dadurch läßt sich der Kontrast einer Aufnahme kontinuierlich ändern und es kann während der Betrachtung des Bildes auf den günstigsten Kontrast eingestellt werden.

c) **Kontraststeigerung durch Zn-Bedampfung.** Für Elektronen von etwa 40 kV erhält man eine um den Faktor 400 geringere Schichtbildung. Der Richtstrahlwert ist bei Elektronenquellen etwa um den Faktor 30 größer als bei Ionenquellen. Daraus ergibt sich, daß Elektronenbilder etwa die 10fache Belichtungszeit benötigen gegenüber Ionenbildern. Die Belichtungszeit der Interferenzfilterplatte bei 50facher ionenoptischer Vergrößerung beträgt etwa 10 min. Um die Platten auch zur kornlosen Fixierung von Elektronenbildern verwenden zu können, muß die Empfindlichkeit gesteigert werden.

Will man eine belichtete Interferenzfilterplatte prüfen, ob sich ein CH-Niederschlag gebildet hat, so braucht man nur den Hauchniederschlag zu beobachten. Das auf diese Art sichtbar gemachte Bild beruht auf der H₂O-Tröpfchenbildung auf der Ag- oder Dielektrikumsunterlage. An den mit CH-Polymerisaten bedeckten Stellen findet keine Kondensation des Wasserdampfes statt. Die von der Oberfläche abhängige Kondensation wurde weiter verfolgt und ein Metall gesucht, welches auf ThF₄ kondensiert, dagegen auf der CH-Schicht nicht. Solche Metalle kleiner Bindungsenergie an den Träger und daher hoher Oberflächenbeweglichkeit sind z.B. Zn, Cd und Hg. Eine gleichmäßig mit ThF₄ bedampfte Glasplatte in Zn-Dampf gebracht, überzieht sich mit einer Zn-Schicht. Werden nun durch Ionen- oder Elektronenbeschuß auf diese Dielektrikumsoberfläche C-Atome befestigt, so bilden diese für ankommende Zn-Atome Stellen geringerer Bindungsenergie gegenüber

benachbarten ThF_4 -Molekülen und werden deshalb weniger häufig besetzt. Wir können die Bedeckung der Dielektrikumsoberfläche mit Zn durch C-Atome beeinflussen.

Da wir es hier mit Zn-Schichten von wenigen Atomlagen zu tun haben, wird die Metallschicht zur Sichtbarmachung in das Interferenzfilter eingelagert. Es ergibt sich in unserer Interferenzfilterplatte die Schichtenfolge: Teildurchlässige Ag-Schicht auf Glasplatte, erste Hälfte des Dielektrikums—Belichtung der halbfertigen Interferenzfilterplatte im Elektronen- oder Ionenmikroskop, Bedampfung mit Zn, Aufdampfen der zweiten Dielektrikumsschicht, und als Abschluß eine teildurchlässige Ag-Schicht. Die Zn-Atome haben sich an den unbeschossenen

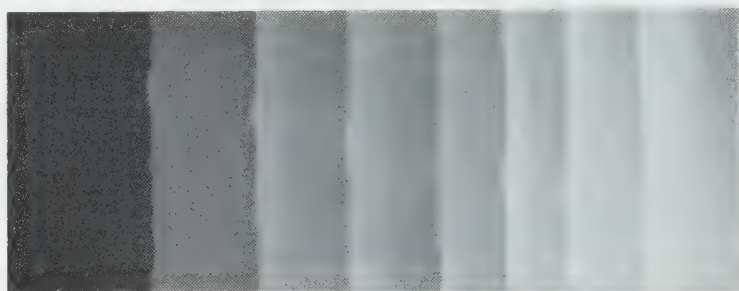


Fig. 15. Durchlässigkeit eines Interferenzfilters als Funktion von der Bestrahlung. Belichtungsstufen 30 sec. Verwendung eines Zn-Niederschlag zur Erhöhung des Kontrastes

Stellen der Dielektrikumsschicht angelagert, d.h. wir erhalten ein Positiv unseres Objektes, was für die Betrachtung der Aufnahme im Lichtmikroskop sehr von Vorteil ist. Ein Metallnetz beispielsweise sehen wir in der Aufnahme wieder als ein Metallnetz, jetzt aus Zink. Bei der Betrachtung einer Aufnahme im Lichtmikroskop stellt man fest, daß die Zn-Schicht unzusammenhängend ist und sich aus Kristalliten von etwa 2000 \AA Größe zusammensetzt. Nach ZEHENDER¹⁵ kann durch eine Bekernung der Unterlage mit Ag-Atomen die Größe der Zn-Kriställchen auf einige \AA herabgedrückt werden. Auf die erste Hälfte der Dielektrikumsschicht wird deshalb vor der Belichtung der Platte eine 10^{-2} bis 10^{-3} monoatomare Ag-Schicht aufgedampft. Die Interferenzfilterplatte wird dadurch wieder kornlos. Durch die „Entwicklung“ der Aufnahme mit Zn und durch die Einlagerung der Schicht in das Interferenzfilter wird die Empfindlichkeit der Platte erheblich gesteigert. Die Belichtungszeiten von Elektronen- und Ionenaufnahmen für diese Platte liegen bei 50facher Vergrößerung des Objektes zwischen 1 bis 5 min.

In Fig. 15 sind Belichtungsstufen von je 30 sec gedruckt, die zeigen, daß die Interferenzfilterplatte mit eingelagerter Zn-Schicht auch Halbtöne wiederzugeben vermag.

¹⁵ ZEHENDER, E.: Optik 7, 200 (1950).

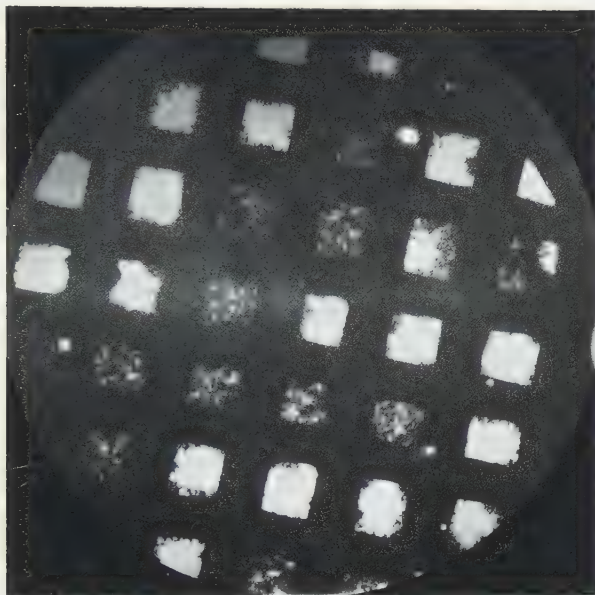


Fig. 16. Übersichtsaufnahme von ZnO-Nadeln, freitragend auf ein 50 μ -Netz präpariert. Elektronenoptische Vergrößerung 50fach, lichtoptische Nachvergrößerung der Interferenzfilteraufnahme 3fach, Belichtungszeit der Interferenzfilterplatte 3 min

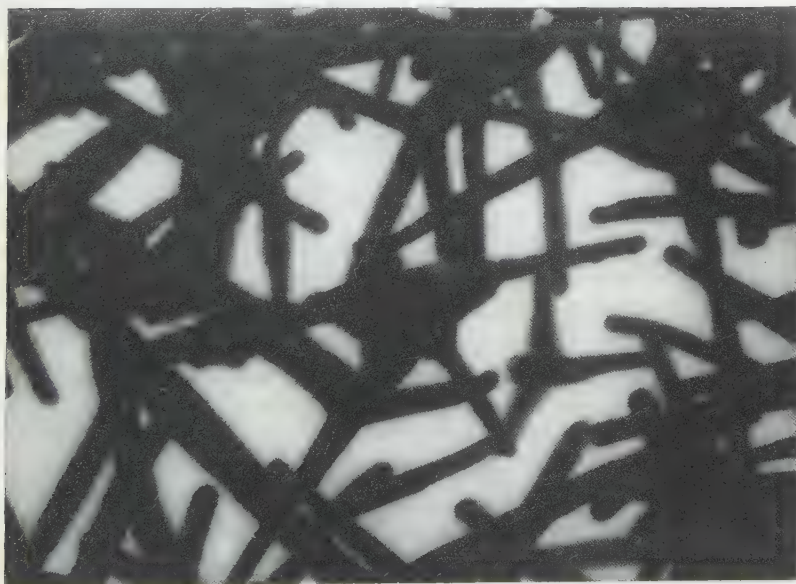


Fig. 17. Ausschnittsvergrößerung aus der in Fig. 16 gezeigten Interferenzfilteraufnahme. Lichtoptische Nachvergrößerung 230fach, Gesamtvergrößerung 11 500fach

Zweckmäßigerweise wird man bei der Sichtbarmachung eines C-Bildes durch Zn-Bedampfung den Filterschwerpunkt hier in den grünen Spektralbereich legen. Durch die eingelagerte Zn-Schicht erhalten wir zwei gekoppelte Interferenzfilter von der halben optischen Dicke des Grundfilters, und daher eine Farbverschiebung nach blau. Um einen möglichst großen Kontrast der Aufnahme zu erreichen, wird das Durchlässigkeitsmaximum des Grundfilters hier an die Stelle der maximalen spektralen Empfindlichkeit des Auges gelegt.

d) **Interferenzfilteraufnahmen.** Die Leistungsfähigkeit der Interferenzfilterplatte soll an einigen Beispielen gezeigt werden. Durch die

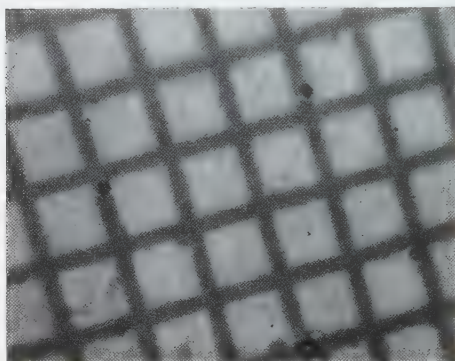


Fig. 18. Elektronenoptische Verkleinerung eines $50\text{-}\mu$ -Netzes auf eine Interferenzfilterplatte. Maschenweite des Netzes auf der Aufnahme $15\text{ }\mu$. Breite der Stege $2,5\text{ }\mu$, lichtoptische Vergrößerung 600-fach

Kornlosigkeit der Platte ist es möglich, bei kleinen elektronen- oder ionenoptischen Vergrößerungen zu arbeiten und dadurch größere Objektbereiche auf der Interferenzfilterplatte festzuhalten. Zur Betrachtung der Aufnahme muß ein Lichtmikroskop verwendet werden.

Die elektronenoptische Vergrößerung der Objekte wurde in einem elektrostatischen Elektronenmikroskop vorgenommen. Zur ionenoptischen Vergrößerung wird die Elektronenquelle durch eine thermische

Lithiumquelle ersetzt und an Kathode, Objektiv und Projektiv positive Hochspannung gelegt. Die Gesamtvergrößerung des Mikroskops betrug etwa 5000fach. Die Scharfstellung des Endbildes konnte durch ein Einblickfernrohr kontrolliert werden. Zur Kompensation des astigmatischen Fehlers war unter das Objektiv ein Stigmator eingebaut. Nach der Scharfstellung des Bildes auf dem Leuchtschirm wurde in die Zwischenbildebene über dem Projektiv eine Interferenzfilterplatte zur Belichtung eingeschleust. Die elektronen- und ionenoptische Vergrößerung ist hier 50fach. Der Gesamtstrom des Mikroskops bei elektronen- und ionenoptischer Vergrößerung lag bei $20\text{ }\mu\text{A}$, die Beschleunigungsspannung bei 40 kV.

In Fig. 16 sehen wir eine Übersichtsaufnahme von freitragenden ZnO-Nadeln mit Elektronen auf eine Interferenzfilterplatte gedruckt. Die elektronenoptische Vergrößerung ist 50fach. Die lichtoptische Nachvergrößerung der Interferenzfilteraufnahme ist 3fach. Die Belichtungszeit der Platte beträgt 3 min. Zur Steigerung des Kontrastes wurde die Interferenzfilterplatte nach der Belichtung mit einer Zn-Schicht bedampft, die symmetrisch in ein Interferenzfilter eingelagert ist.

In Fig. 17 ist eine Ausschnittsvergrößerung aus Fig. 16 zu sehen. Die Interferenzfilteraufnahme wurde dabei 230fach lichtoptisch nachvergrößert. Die Gesamtvergrößerung der ZnO-Kriställchen ist 11 500fach.

Um die Verwendung der Platte für Feinteilungen zu untersuchen, wurde in Fig. 18 ein $50\text{ }\mu\text{-Netz}$, 3,2fach elektronenoptisch verkleinert und auf eine Interferenzfilterplatte aufgenommen. Die Aufnahme ist bei 600facher lichtoptischer Vergrößerung zu sehen. Zur Steigerung des Kontrastes ist die Aufnahme wieder mit Zn bedampft. Wir haben also ein $15\text{ }\mu\text{-Netz}$ aus

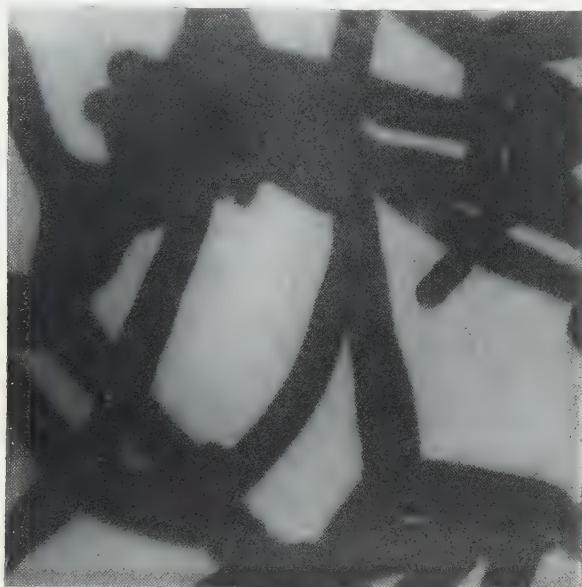


Fig. 19. ZnO-Kristalle bei 50facher ionenoptischer Vergrößerung auf eine Interferenzfilterplatte mit eingelagerter Zn-Schicht aufgenommen. Lichtoptische Nachvergrößerung 200fach, Gesamtvergrößerung 10000fach, Belichtungszeit 2 min

Zn symmetrisch in ein Interferenzfilter eingelagert. Die Stegbreite des Zn-Netzes beträgt $2,5\text{ }\mu$. Die Belichtungszeit für die Aufnahme beträgt 1 min.

In Fig. 19 sind ZnO-Kristalle bei 50facher ionenoptischer Vergrößerung mit eingelagerter Zn-Schicht aufgenommen. Die lichtoptische Nachvergrößerung beträgt 200fach. 2 min genügen als Belichtungszeit für die Interferenzfilteraufnahme.

Herr Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT gab die Anregung zu dieser Arbeit; es ist mir eine Freude, ihm an dieser Stelle herzlich danken zu können für seine fördernde Anteilnahme und für seine wertvollen Ratschläge im Verlauf der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung und apparative Leihgaben.

Ferner wurde die Arbeit mit Mitteln durchgeführt, die dem Inhaber des Lehrstuhls für experimentelle und angewandte Physik der Universität Tübingen von der Research Corporation, New York, zur Verfügung gestellt wurden.

Auch der Firma Karl Zeiss, Oberkochen, danken wir für freundliche apparative Unterstützung.

From the Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago

Can One Derive the Schwarzschild Line-Element Without the Field Equations? *

By

NANDOR L. BALAZS

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 7. November 1958)

In 1944 W. LENZ has conceived an ingenious derivation of the Schwarzschild line element¹ for weak gravitational fields, without using the field equations of EINSTEIN. The derivation is based only on the Principle of Equivalence and the conservation of energy in the Newtonian approximation. Later M. KOHLER² raised some doubts how far this derivation is correct. Our aim is to show that KOHLER's criticism can be met and LENZ's derivation is correct.

I

For easy reference we reproduce here LENZ's derivation.

The Sun is located at the center of a spherically symmetrical coordinate system; the coordinates in this frame of reference are r, ϑ, φ, t . An observer falls freely towards the center along a radial line carrying his (accelerated) coordinate system with him starting with zero velocity at infinity. In this frame of reference the events are labeled by x', y', z', t' .

The slightly loose argument now runs as follows. The Principle of Equivalence requires that for this accelerated, freely falling, observer the line element should be Minkowskian. Since now both frames (Sun rest frame, Observer rest frame) are inertial we can pass from one to the other by a Lorentz transformation. (We shall rephrase this more precisely in II.)

If the orientation of the two coordinate systems is as in Fig. 1, we immediately obtain the *kinematic* relations:

$$\left. \begin{aligned} dx' &= dr/\sqrt{1-\beta^2}, & dz' &= r \sin \vartheta d\varphi, \\ dy' &= r d\vartheta & dt' &= dt \sqrt{1-\beta^2}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(β = velocity of accelerated frame at point $(r, \vartheta, \varphi)/c$).

Substituting this into

$$ds^2 = dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 - c^2 dt'^2, \quad (2)$$

* Research supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission.

¹ SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik III. Leipzig 1949.

² KOHLER, M.: Z. Physik **130**, 139 (1951).

we get

$$ds^2 = dr^2/(1 - \beta^2) + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2) - c^2 dt^2(1 - \beta^2). \quad (3)$$

From the Newtonian energy conservation we get the *dynamical* relation

$$\frac{1}{2}v^2 = GM/r, \quad \text{or} \quad \beta^2 = 2\alpha/r, \quad \alpha = GM/c^2$$

(G is the gravitational constant, M the mass of the Sun).

Hence

$$ds^2 = dr^2(1 + 2\alpha/r) + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2) - c^2 dt^2(1 - 2\alpha/r), \quad (4)$$

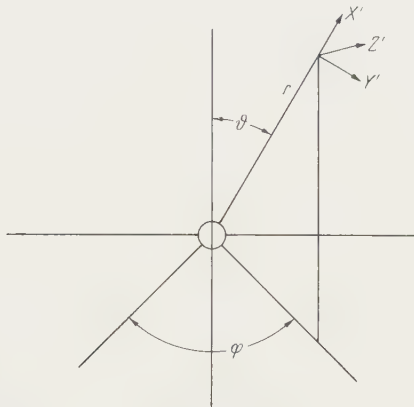


Fig. 1. Relative orientation of Sun's rest frame (r, ϑ, φ, t) and Observers rest frame (x', y', z', t')

taking $2\alpha/r$ small. (4) is indeed the Schwarzschild line element for weak gravitational fields.

II

KOHLER has raised the following very cogent objection. In this derivation we seemingly pass from one frame to another by a Lorentz transformation. Thus the question arises: can one pass from the Minkowskian line element (2) to the appropriate Schwarzschild line element (4) by a coordinate transformation? KOHLER now demonstrates that since (4) describes a space-time which is curved, while (1) describes a flat space-time, this is not possible. (Flatness means the vanishing of all components of the *uncontracted* curvature tensor R_{iklm}). If this be so the derivation of (4) from (2) must be invalid.

We now show that this is not the case, and the seeming difficulty arises since what we say we do in the derivation of (4) and what we do are not the same.

First we observe that de facto neither the Sun's rest frame, nor the accelerated observer's rest frame are inertial if these frames have to span the *whole* of space-time. This is evident for the Sun's rest frame since

in this frame not even the spatial geometry is Euclidean; for the accelerated frame this follows from the fact that a freely falling *extended* coordinate system would undergo a distortion since different portions of the coordinate system would suffer different accelerations. Thus more properly we have to say that an infinitesimal accelerated frame (Observer's rest frame) and an infinitesimal portion of the Sun's rest frame, which spans momentarily the same portion of space time as the Observer's infinitesimal rest frame, are inertial and we relate these two *infinitesimal* frames by a coordinate transformation which is defined by (1). This is indeed just the correct formulation of the Equivalence Principle. In other words, we do not pass from (2) to (4) by a coordinate transformation. This would be the case only if (1), which is a relation between *differentials*, could be integrated, since only then would (1) define a coordinate transformation. KOHLER's argument essentially demonstrates that this cannot be done, since his calculation can be conceived as a discussion of the integrability of (1).

One can immediately show that (1) is non integrable with $\beta^2 = 2\alpha/r$. If we integrate, for example, dt' around a small closed contour in the r, t plane we get $\alpha \oint dr dt/r^2 \sqrt{1 - 2\alpha/r} \neq 0$. Accordingly we may say that KOHLER is correct in stating that one cannot generate the Schwarzschild line element from the Minkowski one by a coordinate transformation; this observation, however, does not invalidate LENZ's derivation of the Schwarzschild line element, since there only *local* coordinate transformations occur, which cannot be pieced together into one coordinate transformation over the whole of space-time.



Otto Hahn

OTTO HAHN
geb. 8. 3. 1879

Lise Meitner

LISE MEITNER
geb. 7. 11. 1878

Den beiden Achtzigjährigen die besten Wünsche von Redaktion
und Verlag der Zeitschrift für Physik

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Zur Photoleitung aktivierter Kadmiumsulfid-Schichten bei Anregung mit Elektronen *

Von

FRANZ LAPPE

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. November 1958)

Es wird über Untersuchungen der reversiblen Leitfähigkeitsänderung polykristalliner aktivierter CdS-Schichten bei Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 10 bis 80 keV berichtet. Der Einfluß der Dicke der CdS-Schichten, der Beschleunigungsspannung und der Strahlstromdichte der eingestrahnten Elektronen auf die Leitfähigkeitsänderung wird diskutiert. Pro eingestrahktes Elektron werden bis zu 10^7 Leitungselektronen gemessen. Wegen ihrer ungeschützten Oberfläche sind die hier benutzten Schichten jedoch nur bedingt zur absoluten Messung von Strahlstromdichten geeignet. Durch vergleichende Messungen mit Licht an denselben Schichten ist es möglich, den mittleren Energiebedarf, der zur Anregung eines Leitungselektrons durch stoßende Elektronen benötigt wird, zu etwa 9,3 eV zu bestimmen.

1. Einleitung und Problemstellung

Die Eigenschaft von CdS, bei Bestrahlung mit Elektronen seine Leitfähigkeit reversibel zu ändern, ist seit langem bekannt. In der Literatur finden sich sowohl Messungen an CdS-Einkristallen bei Anregung mit β -Strahlen radioaktiver Präparate^{1,2}, als auch Messungen an CdS-Einkristallen und polykristallinen Schichten bei Anregung mit Elektronen einer Energie von 0,8 bis 3 keV³, von 2 bis 30 keV⁴, von 40 keV⁵ und von 30 bis 60 keV⁶.

Von Untersuchungen an sehr lichtempfindlichen aktivierten CdS-Schichten bei Bestrahlung mit Elektronen wurde in der Literatur noch nicht berichtet. Ebenso findet sich in der Literatur keine Messung der Energie, die ein eingestrahktes Elektron zur Anregung eines Leitungselektrons benötigt. Die Leitfähigkeit der untersuchten Schichten nimmt mit der Beschleunigungsspannung der auftreffenden Elektronen stark zu, bis die Eindringtiefe der Elektronen vergleichbar mit der Schichtdicke wird. Von der Bestrahlungsstärke hängt die Leitfähigkeit der Schichten

* D 17 (gekürzt).

¹ KALLMANN, H., u. R. WARMSKY: Ann. Phys. (6) **6**, 229 (1949).

² FRERICH, R., u. R. WARMSKY: Naturwiss. **33**, 251 (1946).

³ BENDA, H.: Ann. Phys. (6), **9**, 419 (1951).

⁴ RYVKIN, S.M., B.M. KONOVALENKO u. YN, S. SMETANIKOVA: Sh. Techn. Fis. **24**, 961 (1954).

⁵ TAKAGI, S., u. T. SUZUKI: Acta crystallogr. **8**, 441 (1955).

⁶ BLEIL, C.E., D.D. SNYDER u. Y.T. SIHVONEN: Phys. Rev. **111**, 1522 (1958).

sowohl bei Anregung mit Elektronen als auch bei Anregung mit Licht in gleicher Weise ab: Bei kleinen Bestrahlungsstärken ist die Abhängigkeit etwas stärker, bei großen Bestrahlungsstärken etwas schwächer als linear. - Aus der Abhängigkeit des Schichtstromes von der Bestrahlungsstärke kann entnommen werden, welche Bestrahlungsstärke bei Anregung mit Elektronen ($\text{eV}/\text{cm}^2 \text{ sec}$) denselben Photostrom hervorruft wie bei Anregung mit Licht ($\text{Quanten}/\text{cm}^2 \text{ sec}$). Wenn man annimmt, daß ein Lichtquant primär ein Leitungselektron auslöst, würde daraus unmittelbar folgen, welche mittlere Energie ein stoßendes Elektron zur Anregung eines Leitungselektrons benötigt. Dieser Vergleich ist aber nur sinnvoll, wenn in beiden Fällen auch die übrigen Parameter übereinstimmen. Von besonderer Bedeutung erwies sich dabei die Eindringtiefe der beiden Strahlungen. Daraus wird geschlossen, daß die nahe der Oberfläche des CdS angeregten Photostrome sich anders verhalten als die tiefer im Innern. Es dürfen deshalb nur Elektronen einer bestimmten Beschleunigungsspannung mit Lichtquanten einer bestimmten Wellenlänge verglichen werden. Die Zuordnung einer Beschleunigungsspannung zu einer Wellenlänge kann mit Hilfe einer Messung der Lebensdauer der Leitungselektronen vorgenommen werden. Auf diese Weise ist es möglich, die mittlere Energie, die zur Anregung eines Leitungselektrons durch stoßende Elektronen benötigt wird, eindeutig zu bestimmen.

2. Schichtherstellung

Die CdS-Schichten wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum auf eine Unterlage aus gesintertem Aluminiumoxyd hergestellt. Nach einem von GOERCKE entwickelten Verfahren* wurden die üblichen Aktivatoren (Ag, Cu, Ni) und Koaktivatoren (Cl) durch Diffusion in das CdS eingebaut. Die Elektroden aus Al wurden im Hochvakuum aufgedampft, nachdem die Kontaktflächen mit einer Glimmentladung behandelt worden waren⁷. Die Elektroden bildeten einen Spalt von 27 mm Länge und 1 mm Breite. Die Dicke der Schichten wurde durch Wägung bestimmt, wobei die Dichte des massiven Materials auch für die Schichten angenommen wurde.

3. Meßanordnung

Zur Messung der Leitfähigkeit der CdS-Schichten bei Bestrahlung mit Elektronen und mit Licht wurde die in Fig. 1 schematisch dargestellte Anordnung** benutzt. Die beiden magnetischen Linsen gestatte-

* Unveröffentlichtes Verfahren, von Professor Dr. GOERCKE persönlich mitgeteilt.

** Den Farbwerken Höchst A.G. danke ich für die leihweise Überlassung der Bestrahlungsapparatur.

⁷ WEIZEL, W., Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 104.

ten, eine Fläche von $6 \times 9 \text{ cm}^2$ gleichmäßig mit Elektronen verschiedener Beschleunigungsspannungen (10 bis 80 kV) und verschiedener Strahlstromdichten (10^{-7} bis $10^{-10} \text{ Amp/cm}^2$) auszuleuchten. Die Strahlstromdichte wurde mit Faraday-Käfig und Galvanometer gemessen. Für die später zu besprechende Messung der Lebensdauer der freien Ladungsträger in der CdS-Schicht mußte die Strahlstromdichte sinusförmig moduliert werden. Dies wurde durch zusätzliche Erregung der Kondensorspule mit Wechselstrom einstellbarer Frequenz erreicht (RC-Generator mit Kraftverstärker). Der Wechselstromanteil des Strahlstromes konnte mit einem zweiten Faraday-Käfig und Röhrenvoltmeter gemessen und die Kurvenform mit einem Kathodenstrahloszillograph kontrolliert werden. Zur Bestrahlung der CdS-Schichten mit Licht wurde bei hohen Bestrahlungsstärken eine Hg-Höchstdrucklampe mit passenden Farbfiltern (in der Fig. 1 angedeutet), bei niederen Bestrahlungsstärken eine Wolframlampe mit Monochromator verwendet. Auch hier mußte für die Lebensdauermessungen die Bestrahlungsstärke sinusförmig moduliert werden. Dies wurde durch eine periodische Längenänderung des in Fig. 1 skizzierten Spaltes bzw. des Austrittsspalt des Monochromators mit Hilfe eines rotierenden Zahnrades mit sinusförmigen Zähnen erreicht. Die Bestrahlungsstärke wurde mit einem geeichten Sperrschicht-Photoelement gemessen, das neben die CdS-Zelle in den Strahlengang geschwenkt werden konnte.

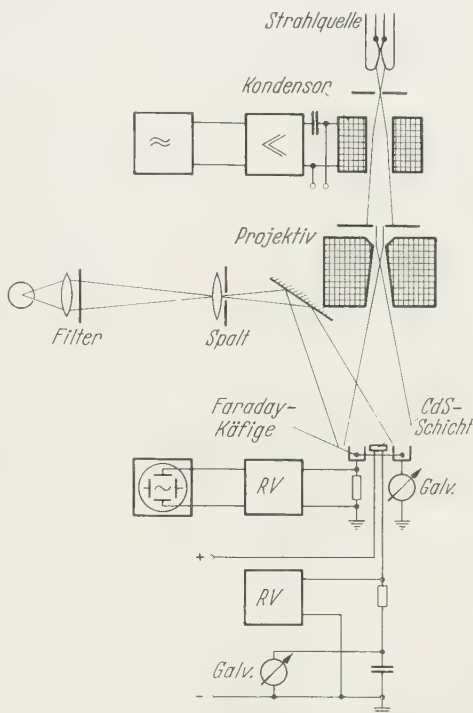


Fig. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung.
RV = Röhrenvoltmeter

4. Ergebnisse und Diskussion der Messungen bei zeitlich konstanter Bestrahlung

Genau wie bei Bestrahlung mit Licht ist die Leitfähigkeitserhöhung der CdS-Photowiderstände bei Bestrahlung mit Elektronen nicht zu

hoher Energie vollkommen reversibel. Die Energie von 80 kV-Elektronen reicht nicht aus, um Störstellen im Gitter des CdS zu erzeugen. Unter der Annahme, daß 10 eV Schwellenenergie benötigt werden, um das leichte S-Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen, müßten die stoßenden Elektronen eine Energie von 130 keV haben⁸.

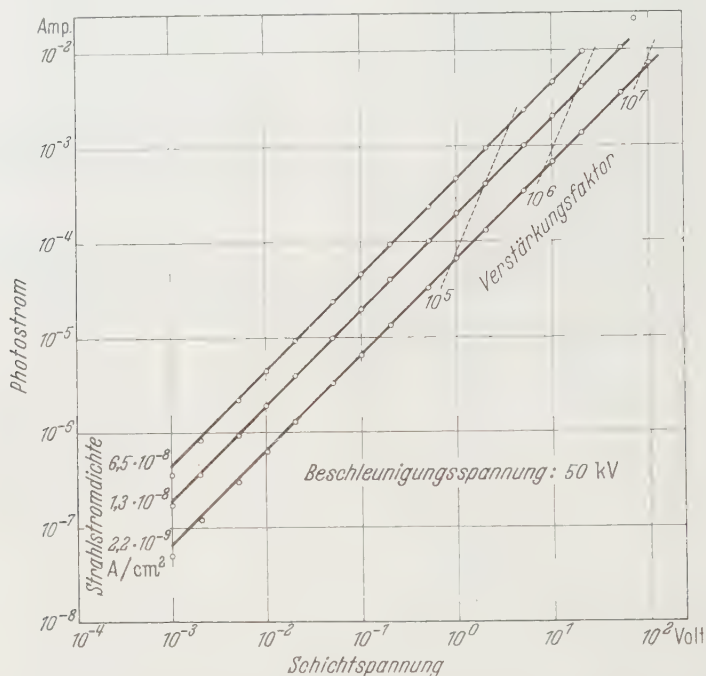


Fig. 2. Strom-Spannungskennlinien einer CdS-Schicht. Parameter ist die Strahlstromdichte; die Beschleunigungsspannung war konstant (50 kV). Verstärkungsfaktor = Zahl der im Photostrom gemessenen Elektronen pro Zahl der eingestrahnten Elektronen

In Fig. 2 ist die Strom-Spannungskennlinie einer Schicht aufgetragen. Die Beschleunigungsspannung der eingestrahnten Elektronen war konstant (50 kV), Parameter ist die Strahlstromdichte. In der doppeltlogarithmischen Darstellung ergeben sich bis zu niedrigen Schichtspannungen Geraden mit einer Neigung von 45°. Dieses Verhalten läßt auf sperrschichtfreie Kontakte schließen. Bei hoher Feldstärke und hoher Strahlstromdichte beginnen sich Abweichungen vom Ohmschen Verhalten bemerkbar zu machen. Bei allen Messungen wurde der lineare Teil der Strom-Spannungskennlinie benutzt. Der eingezeichnete Verstärkungsfaktor ist definiert durch: Zahl der in der Schicht fließenden

⁸ DIENES, G. J., u. G.H. VINEYARD: Radiation Effects in Solids. New York: Interscience Publishers Inc. 1957.

Leitungselektronen dividiert durch Zahl der auftreffenden 50 keV-Elektronen. Der Dunkelstrom beträgt bei diesen Zellen bei einer Schichtspannung von 100 V einige 10^{-10} Amp.

Die Abhängigkeit des Photostromes von der Beschleunigungsspannung, gemessen an Schichten verschiedener Dicke, ist in Fig. 3 dargestellt. Schichtspannung und Strahlstromdichte waren bei diesen Messungen konstant. Bei zunehmender Energie der auftreffenden Elektronen nimmt der Photostrom zunächst ebenfalls mit der Beschleunigungsspannung zu, und zwar stärker als linear, weil die energiereicheren Elektronen mehr Elektron-Lochpaare in der Schicht erzeugen können. Diese Zunahme erfolgt solange, bis die Reichweite der eindringenden Elektronen vergleichbar wird mit der Schichtdicke. Von da an nimmt der Photostrom infolge des bei zunehmender Elektronenenergie abnehmenden Wirkungsquerschnittes wieder ab⁹. Je dicker die Schicht ist, um so größer ist die Elektronenenergie E_{\max} , bei der der maximale Schichtstrom erreicht wird. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen dieser Energie E_{\max} und der Schichtdicke kann nicht erwartet werden, weil die Oberfläche der Schichten bei dem Aktivierungsprozeß stark aufgeraut wird und die angegebene Wägendicke deshalb nur ein grober Mittelwert sein kann.

Für alle folgenden Untersuchungen wurden nur Schichten mit einer so großen Dicke verwendet, daß auch die 80 keV-Elektronen die Schicht nicht durchdringen konnten.

In Fig. 4a und b ist der Photostrom als Funktion der Bestrahlungsstärke bei Anregung mit Elektronen und mit Licht aufgetragen. Parameter ist die Beschleunigungsspannung der eingestrahnten Elektronen (4a) bzw. die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts (4b). Die Schichtspannung wurde konstant gehalten. Der Photostrom i_s hängt von der

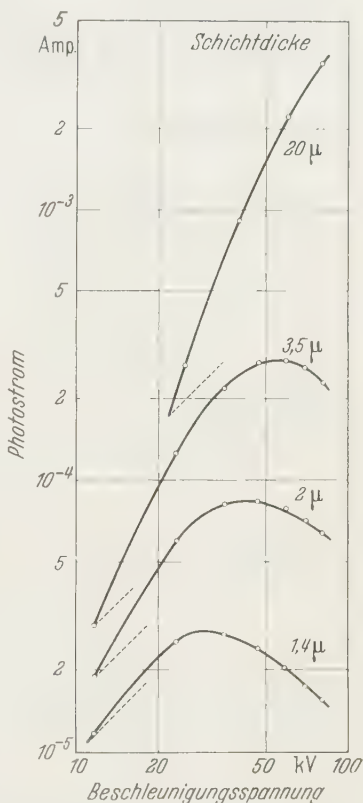


Fig. 3. Abhängigkeit des Photostromes von der Beschleunigungsspannung bei verschiedenen dicken Schichten. Strahlstromdichte und Schichtspannung waren konstant. Die gestrichelten Linien würden gelten, wenn der Photostrom proportional zur Beschleunigungsspannung wäre

⁹ Zum Beispiel: HUFFMANN, F. N., J. S. CHEKA, B. G. SAUNDERS, R. H. RITCHIE u. R. D. BIRKHOFF: Phys. Rev. **106**, 435 (1957).

Bestrahlungsstärke B bei starker Bestrahlung etwas schwächer als linear, bei schwacher Bestrahlung stärker als linear ab. Dies gilt sowohl bei Anregung mit Elektronen als auch bei Anregung mit Licht. Die Kurven $i_s(B)$ in Fig. 4a und b haben bei gleichem Photostrom immer dieselbe Steigung, sie können also durch Verschieben parallel zur Abszissenachse in ihrer ganzen Länge zur Deckung gebracht werden.

An Hand dieser Figur kann eine einfache Bestimmung der Ionisierungsenergie versucht werden. Aus Fig. 2 ist das Ohmsche Verhalten

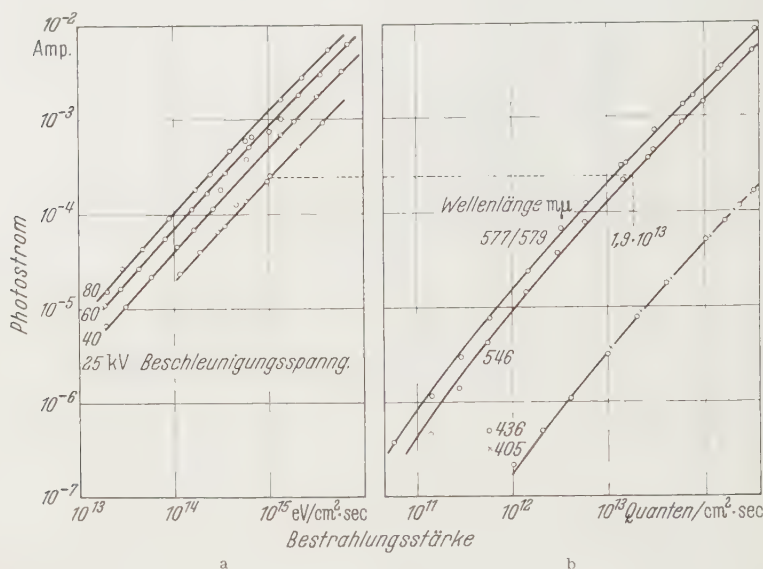


Fig. 4 a u. b. Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke. a Bei Anregung mit Elektronen; Parameter ist die Bestrahlungsstärke; b bei Anregung mit Licht; Parameter ist die Wellenlänge. Die Schichtspannung war bei beiden Messungen gleich 50 V. Schichtdicke etwa 23 μ .

der CdS-Schichten bekannt, und nach Messungen des Hall-Effekts¹⁰ ist CdS immer ein Überschußleiter. Für den Photostrom in CdS gilt also:

$$i = e a \tau \mu E,$$

(i = Dichte des Photostromes, e = Elementarladung, a = Anregungsdichte in Quanta/cm³ sec, τ = Lebensdauer der Elektronen, μ = Beweglichkeit, E = Feldstärke).

Die gesuchte Ionisierungsenergie W_I hängt mit der Anregungsdichte auf einfache Weise zusammen:

$$W_I = \dot{W}_V / a$$

(\dot{W}_V = pro Volumen- und Zeiteinheit eingestrahle Energie).

¹⁰ Zum Beispiel: KRÖGER, F. A., H. J. VINK u. J. VAN DEN BOOMGAARD: Z. phys. Chem. **203**, 1 (1954).

Wenn man zunächst annimmt, daß Lebensdauer und Beweglichkeit der Leitungselektronen nicht von den Anregungsbedingungen abhängen, werden gleiche Photoströme bei gleicher Feldstärke durch gleiche Anregungsdichten verursacht. Man kann dann die Anregungsdichte einer Vergleichsmessung mit Licht entnehmen.

Vergleicht man z. B. in Fig. 4 die bei der Wellenlänge $546 \text{ m}\mu$ und die mit der Beschleunigungsspannung 25 kV gemessenen Kurven miteinander, so erkennt man

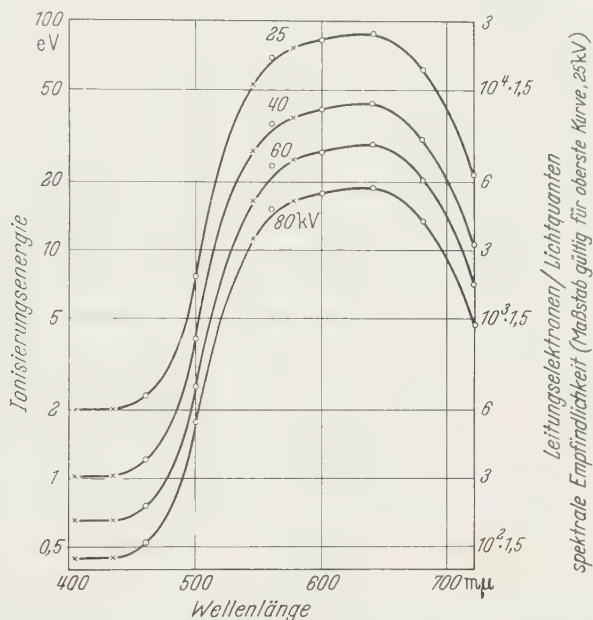


Fig. 5. Aus dem Vergleich der Kurven 4 a und b gewonnene Ionisierungsenergie als Funktion der Wellenlänge, für die der Vergleich durchgeführt wurde. Parameter ist die Beschleunigungsspannung. Die Kurven geben zugleich die spektrale Empfindlichkeit der Schicht wieder. Der Maßstab ist rechts für die oberste Kurve eingetragen, er gilt bei einer Schichtspannung von 50 V , entsprechend einer Feldstärke von 500 V/cm

an der horizontalen, gestrichelten Geraden von Fig. 4 a nach Fig. 4 b, daß $1,9 \cdot 10^{13}$ Quanten/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$ der Wellenlänge $546 \text{ m}\mu$ denselben Photostrom hervorrufen wie $10^{15} \text{ eV/cm}^2 \text{ sec}$ eingestrahlte Energie der 25 kV -Elektronen. Das Verhältnis $100/1,9 = 52,6 \text{ eV/Quanten}$ ist unabhängig von der Lage der gestrichelten Geraden. Es sei nun angenommen, daß ein Lichtquant ein primäres Elektron-Lochpaar erzeugt und daß die eingestrahlteten Elektronen unabhängig von ihrer Energie einen festen Energiebetrag zur Erzeugung eines Elektron-Lochpaares benötigen. Dann würde aus dem oben durchgeführten Vergleich folgen, daß die 25 kV -Elektronen $52,6 \text{ eV}$ für einen Ionisierungsakt benötigen. Führt man jedoch diesen Vergleich mit den bei anderen Wellenlängen gemessenen Kurven $i_s(B)$ durch, so erhält man je nach der Wellenlänge einen ganz unterschiedlichen Betrag für die bestimmte Ionisierungsenergie. Das Ergebnis ist in Fig. 5 aufgetragen. Die durch Kreuze gekennzeichneten Meßpunkte sind durch direkten Vergleich der Kurven $i_s(B)$ in Fig. 4 a und b entstanden. Wenn man die bei Elektronenbestrahlung gemessenen Kurven $i_s(B)$ der Fig. 4 a zu niederen Bestrahlungsstärken hin extrapoliert, kann

man die zugehörigen Bestrahlungsstärken bei der Messung mit Licht auch mit W-Lampe und Monochromator erreichen. Die so gewonnenen Meßpunkte sind durch Kreise gekennzeichnet.

Dieses einfache Verfahren zur Bestimmung der Ionisierungsenergie liefert also kein unmittelbar brauchbares Ergebnis; trotzdem wurde es hier durchgeführt, da es am Ende der Arbeit bei der richtigen Bestimmung der Ionisierungsenergie benötigt wird. Der Grund für das Versagen der beschriebenen Methode ist darin zu suchen, daß Lebensdauer und Beweglichkeit tatsächlich keine Konstanten sind, sondern wegen der an der Oberfläche stärker vorhandenen Störungen (Haftstellen und Rekombinationszentren) mit der Schichttiefe zunehmen. Darum erzeugen die nur in die Oberfläche der Schicht eindringenden langsamen Elektronen und kurzwelligigen Lichtquanten einen geringeren Photostrom als die tiefer eindringenden langwelligigen Lichtquanten und schnellen Elektronen. Das zeigt auch bereits ein Vergleich mit den Messungen in Fig. 3. Bei kleinen Beschleunigungsspannungen steigt in Fig. 3 der Photostrom bei konstanter Strahlstromdichte sehr viel stärker mit der Beschleunigungsspannung an als in Fig. 4a bei konstanter Beschleunigungsspannung und zunehmender Strahlstromdichte. Man darf also Elektronen einer bestimmten Beschleunigungsspannung nur mit Lichtquanten einer ganz bestimmten Wellenlänge vergleichen, nämlich mit solchen, die zu einer gleichen Lebensdauer und Beweglichkeit der angeregten Leitungselektronen führt. Zunächst soll nur die Lebensdauer gemessen werden. Dabei wird sich zeigen, daß bereits ein Vergleich der Lebensdauer allein zu einer eindeutigen Ionisierungsenergie führt.

5. Ermittlung der Lebensdauer und der Beweglichkeit mit Hilfe der „Wechsellichtmethode“

Ein bewährtes Verfahren zur Messung der Lebensdauer freier Ladungsträger in einem Photoleiter, das hier auch auf die durch Elektronen angeregte Photoleitung angewendet wurde, ist die in der Literatur beschriebene Wechsellichtmethode¹¹⁻¹⁴, bei der die erregende Strahlung sinusförmig moduliert wird. Die zeitliche Änderung der Konzentration der freien Elektronen ist dann:

$$\dot{n} = (1 + m \cos \omega t) a - R \quad (1)$$

(m = Modulationsgrad, a = Anregungsdichte in Quanten/cm³ sec, R = Zahl der pro cm³ und sec rekombinierenden Elektronen). Die Konzentration der freien Elektronen sei $n = n_0 + \Delta n(t)$, wobei der zeitliche Mittelwert n_0 das Produkt aus der Erzeugungsrate a und der mittleren Lebensdauer τ ist. Für $m \ll 1$ ist $\Delta n \ll n_0$, dann kann als erste Näherung für R , unabhängig vom speziellen Rekombinationsmechanismus geschrieben werden: $R = R_0 + \Delta n/\tau_R$. Die dadurch eingeführte

¹¹ NIEKISCH, E.A.: Ann. Phys. (6) **15**, 279 (1955).

¹² FASSBENDER, I., u. H. LEHMANN: Ann. Phys. (6), **6**, 215 (1945).

¹³ SCHULTZ, B.H.: Philips Res. Rep. **10**, 337 (1955).

¹⁴ PAUW, L. J. VAN DER: Philips Res. Rep. **12**, 364 (1957).

Rekombinationszeit τ_R hängt im allgemeinen (ebenso wie τ) von der Elektronenkonzentration n ab und ist von τ verschieden. Beide stimmen nur überein, wenn die Rekombination genau als Reaktion erster Ordnung verläuft. Der zeitliche Mittelwert R_0 der Rekombination hebt sich gegen den zeitlichen Mittelwert a der Anregung weg. Es bleibt als Gleichung für Δn übrig:

$$\Delta \dot{n}(t) = a \cdot m \cdot \cos \omega \cdot t - \frac{\Delta n}{\tau_R},$$

mit der Lösung:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}} + \frac{a \cdot m}{\sqrt{\omega^2 + \frac{1}{\tau_R^2}}} \cos(\omega t - \varphi); \quad \operatorname{tg} \varphi = \omega \cdot \tau_R. \quad (2)$$

Der stationäre Photostrom setzt sich also zusammen aus einem Gleichstrom ΔI der der Konzentration n_0 entspricht, und einem überlagerten Wechselstrom ΔI_{eff} entsprechend der im stationären Zustand periodischen Konzentrationsänderung Δn . Für die Stromdichten gilt demnach:

$$\Delta I = e \cdot n_0 \cdot \mu \cdot E = e \cdot a \cdot \tau \cdot \mu \cdot E; \quad (3)$$

$$\Delta I_{\text{eff}} = e \cdot \Delta n_{\text{eff}} \cdot \mu \cdot E = e \cdot \mu \cdot E \cdot \frac{a \cdot m}{\sqrt{2 \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_R^2} \right)}}. \quad (4)$$

Der Wechselstromanteil ist für $\omega \gg 1/\tau_R$ proportional zu $1/\omega$. Dann folgt aus Gl. (4) für die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{\Delta I_{\text{eff}} \cdot \omega \cdot \sqrt{2}}{a \cdot m \cdot e \cdot E} \quad (5)$$

und aus Gl. (3), (4) für die Lebensdauer:

$$\tau = \frac{\Delta I \cdot m}{\Delta I_{\text{eff}} \cdot \omega \cdot \sqrt{2}}. \quad (6)$$

In dieser Gleichung ist die Anregungsdichte a nicht enthalten. Man kann mit Hilfe der Gl. (6) also auch bei Elektronenbestrahlung, bei der die Anregungsdichte ja nicht bekannt ist, eine Lebensdauer bestimmen.

Im anderen Grenzfall $\omega \ll 1/\tau_R$ wird

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Delta I_{\text{eff}} = e \cdot \mu \cdot E a \cdot \frac{m}{\sqrt{2}} \cdot \tau_R. \quad (7)$$

Dieser Wert hängt eng mit dem Gleichstrommittelwert nach Gl. (3) zusammen. Ist nämlich wie in Fig. 4

$$\Delta I = \Delta I_0 (B/B_0)^\alpha; \quad (8)$$

(B = Bestrahlungsstärke), so folgt: $d\Delta I/dB = \alpha \cdot \Delta I/B$ und

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Delta I_{\text{eff}} = \frac{d\Delta I}{dB} \cdot B_{\text{eff}} = \alpha \Delta I \cdot \frac{B_{\text{eff}}}{B} = \alpha \Delta I \cdot \frac{m}{\sqrt{2}}. \quad (9)$$

Setzt man Gl. (3) in Gl. (9) ein, so erhält man:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Delta I_{\text{eff}} = e \cdot a \cdot \tau \cdot \mu \cdot E \cdot \alpha \cdot \frac{m}{\sqrt{2}}.$$

Aus dem Vergleich mit Gl. (7) folgt daraus:

$$\tau \cdot \alpha = \tau_R. \quad (10)$$

In den bisherigen Überlegungen wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß alle durch die Bestrahlung angeregten Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Tatsächlich wird aber meistens ein oft sehr großer Bruchteil davon in Haftstellen gebunden und dann im Photostrom nicht mitgemessen. Der Einfluß solcher Haftstellen soll an Hand der Fig. 6 erläutert werden, in der der Photowechselstrom schematisch als Funktion der Frequenz aufgetragen ist. Die gestrichelte Kurve stellt den bereits behandelten Fall dar, daß keine Haftstellen vorhanden sind, die ausgezogene Kurve gilt dagegen bei Anwesenheit von Haftstellen, aber unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere bei unveränderter Rekombinations-Lebensdauer τ_R (die quantitative Herleitung erfolgt im Anhang). Bei hinreichend kleinen und bei hinreichend großen Frequenzen fallen beide Kurven zusammen. Bei kleinen Frequenzen ändert sich die Anregung so langsam, daß praktisch stets Gleichgewicht

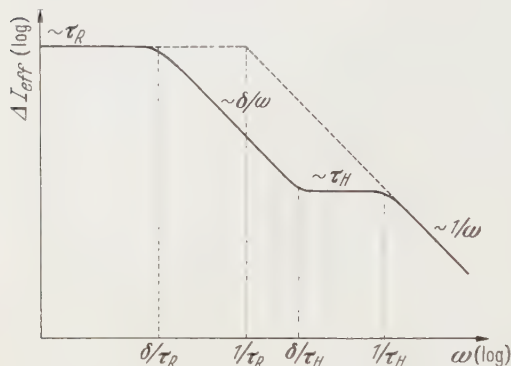


Fig. 6. Schematischer Verlauf des Photowechselstromes als Funktion der Anregungsfrequenz. $\delta = n_0/(n_0 + H_0^-)$

zwischen Anregung und Rekombination herrscht, und dieses ist unabhängig von etwa vorhandenen Haftstellen. Andererseits können bei sehr hohen Frequenzen weder die Rekombination noch die Haftstellenbesetzung der schnell veränderlichen Anregung folgen, darum wirkt sie sich nur auf die Konzentration der freien Ladungsträger aus, also wiederum so, als ob keine Haftstellen vorhanden wären.

Dagegen können sich beide Kurven bei mittleren Frequenzen um Größenordnungen unterscheiden. Von großen Frequenzen herkommend wird die $1/\omega$ -Abhängigkeit

bereits bei einer Frequenz $1/\tau_H > 1/\tau_R$ ungültig. Unter bestimmten Voraussetzungen, wenn nämlich $1/\tau_H \gg 1/\tau_R$ und nur ein kleiner Bruchteil aller Haftstellen mit Elektronen besetzt ist, bedeutet τ_H die Einstellzeit für das Haftstellen-Gleichgewicht. Die Abweichung von der $1/\omega$ -Abhängigkeit kommt also dadurch zustande, daß bereits während einer Periode ein Teil der angeregten Elektronen an Haftstellen gebunden wird. Bei weiter abnehmender Frequenz wird ein immer größerer Bruchteil gebunden, darum wächst der Photostrom nicht an. Erst wenn die Wechselanregung so langsam erfolgt, daß in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen den Haftstellen und den freien Elektronen herrscht, nimmt der Strom wieder proportional mit $1/\omega$ zu. Er ist aber im Verhältnis $\delta = n/(n + H^-)$ kleiner als nach der $1/\omega$ -Abhängigkeit bei hohen Frequenzen, weil nur der Bruchteil δ aller Elektronen frei bleibt ($H^- =$ Konzentration der besetzten Haftstellen). Dementsprechend erreicht die $\Delta I_{\text{eff}}(\omega)$ -Kurve den für kleine Frequenzen gültigen Gleichstromwert bei einer Frequenz, die ebenfalls im Verhältnis δ kleiner ist als die Frequenz $1/\tau_R$, bis zu der ΔI_{eff} in einem Photoleiter ohne Haftstellen konstant bleibt.

Messen kann man meistens nur den Anfang der $\Delta I_{\text{eff}}(\omega)$ -Kurve bis zur ersten $1/\omega$ -Abhängigkeit. Für einen Photoleiter ohne Haftstellen erhält man daraus nach Gl. (5) und (6) τ_R und μ . Bei einem Photoleiter mit Haftstellen liefern dieselben Gleichungen statt dessen nach den obigen Überlegungen τ_R/δ und $\mu_W = \delta \cdot \mu$. Mit der Wechsellichtmethode erhält man also in diesem Fall die Zeitkonstante des Photostroms, die ein Maß für seine Trägheit und im Verhältnis $1/\delta$ größer ist als

die Rekombinations-Lebensdauer, sowie eine mittlere Elektronenbeweglichkeit, die wegen der Bindung eines Teils der Elektronen an Haftstellen δ mal kleiner ist als die Beweglichkeit der freien Elektronen. Diese erhält man nur, wenn die Haftstellenbesetzung durch die Anregung nicht verändert wird, also bei sehr hohen Frequenzen ($\omega \gg 1/\tau_H$) oder bei großen Bestrahlungsstärken, wenn praktisch alle Haftstellen ständig besetzt sind.

6. Experimentelle Ergebnisse der Wechsellichtmethode

In Fig. 7 ist der Photowechselstrom als Funktion der Anregungsfrequenz aufgetragen, Parameter ist die Wellenlänge. Bei kleinen Fre-

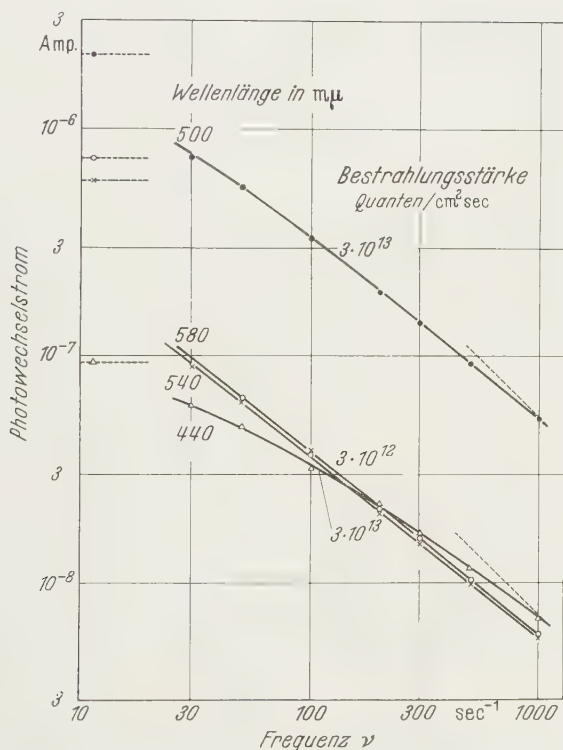


Fig. 7. Abhängigkeit des Photowechselstromes von der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ bei Anregung mit Licht. Parameter sind die Wellenlänge und die Bestrahlungsstärke. Schichtspannung = 10 V, Schichtdicke etwa 23μ . In die horizontalen gestrichelten Kurven münden die Kurven bei sehr kleinen Anregungsfrequenzen ein. Längs der gestrichelten schrägen Geraden mit einer Neigung von 45° wäre ΔI_{eff} proportional zu $1/\omega$.

quenzen ($\omega \rightarrow 0$) münden die Kurven in die horizontalen gestrichelten Geraden; diese wurden aus der jeweiligen Abhängigkeit des Photogleichstromes von der Bestrahlungsstärke bestimmt [Gl. (9)]. Der Photowechselstrom ist nicht proportional zu $1/\omega$. Die Abweichung von der Proportionalität ist um so stärker, je kürzer die Wellenlänge des benutzten Lichtes ist. Die aus einer Messung zu entnehmende Beweglichkeit

und Lebensdauer hängen deshalb von der Frequenz ab, bei der man die Messung auswertet. Die in Fig. 8 aufgetragenen Ergebnisse wurden den Messungen bei 1000 Hz entnommen. Es sind Photogleichstrom ΔI , Beweglichkeit μ und Lebensdauer τ als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen. Gemessen wurde bei den Wellenlängen 436 m μ und 577/579 m μ als Parameter. Beweglichkeit und Lebensdauer hängen

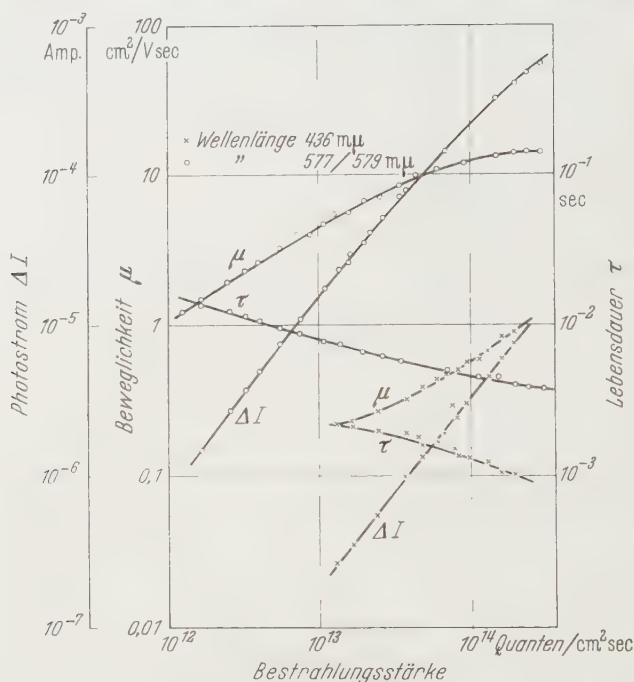


Fig. 8. Photostrom ΔI , Beweglichkeit μ und Lebensdauer τ als Funktion der Bestrahlungsstärke bei zwei verschiedenen Wellenlängen als Parameter. Beweglichkeit und Lebensdauer wurden bei einer Anregungsfrequenz von $\nu = \omega/2\pi = 1000 \text{ sec}^{-1}$ gemessen. Schichtspannung = 10 V, Schichtdicke etwa 23 μ .

sowohl von der Bestrahlungsstärke als auch von der Wellenlänge ab. Bei großen Bestrahlungsstärken und langwelligem Licht erreicht die Beweglichkeit einen konstanten Wert von etwa 16 cm²/V sec.

Die aus den Wechsellichtmessungen bestimmte Lebensdauer nimmt mit der Bestrahlungsstärke auch dann noch ab, wenn die Beweglichkeit bereits konstant geworden ist (Fig. 8, Messung mit $\lambda = 577/579 \text{ m}\mu$). Bei diesen hohen Bestrahlungsstärken wächst nämlich der Photostrom etwas schwächer als linear mit der Bestrahlungsstärke (Fig. 4b), es gilt also kein einfacher monomolekularer Rekombinationsmechanismus, bei dem die Lebensdauer unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist. Der Verlauf der in Fig. 7 und 8 gezeigten Kurven kann durch die Annahme von

Haftstellen erklärt werden, deren Elektronen bei einer Frequenz von 1000 Hz der Anregung noch folgen können. Bei starker Einstrahlung mit langwelligem Licht können diese Haftstellen alle besetzt und damit die Beweglichkeit der freien Elektronen gemessen werden. Diese Annahme wird gestützt durch die in Fig. 9 dargestellte Messung. Hier ist der Photowechselstrom als Funktion der Frequenz, gemessen bei $\lambda = 577/579 \text{ m}\mu$, aufgetragen. Parameter ist die Bestrahlungsstärke. Bei einer Bestrahlungsstärke von $3 \cdot 10^{14} \text{ Quanten/cm}^2 \text{ sec}$, bei der die Beweglichkeit den konstanten hohen Wert angenommen hat, ist der Photowechselstrom auch im Bereich von 1000 Hz proportional zu $1/\omega$ geworden.

Der Wert von $16 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ für die Beweglichkeit der freien Elektronen bei starker Anregung liegt an der unteren Grenze der an CdS-Einkristallen aus dem Hall-Effekt bestimmten Beweglichkeiten¹⁰. Dies ist nicht überraschend, denn in den durch hohe Dotierung stark gestörten polykristallinen Schichten muß die Beweglichkeit der Leitungselektronen kleiner sein als in Einkristallen. Die Konzentration der Haftstellen an der Oberfläche der Schichten ist offenbar erheblich größer als im Innern, da bei gleicher eingestrahlter Quantenzahl

das kurzwellige Licht eine kleinere Beweglichkeit ergibt als das langwellige und außerdem die bei kleinen Wellenlängen gemessene Beweglichkeit auch bei hohen Bestrahlungsstärken keinen konstanten Wert annimmt, sondern weiter ansteigt (Fig. 8). Die Annahme einer größeren Konzentration von Haftstellen in der Schichtoberfläche erklärt außerdem die stärkere Abweichung der $\Delta I_{\text{eff}}(\omega)$ -Kurve von der Proportionalität bei kurzen Wellenlängen.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Bestrahlungsstärke bei Einstrahlung mit langwelligem Licht läßt sich quantitativ bereits durch Annahme nur einer Art von Haftstellen beschreiben. Im thermischen

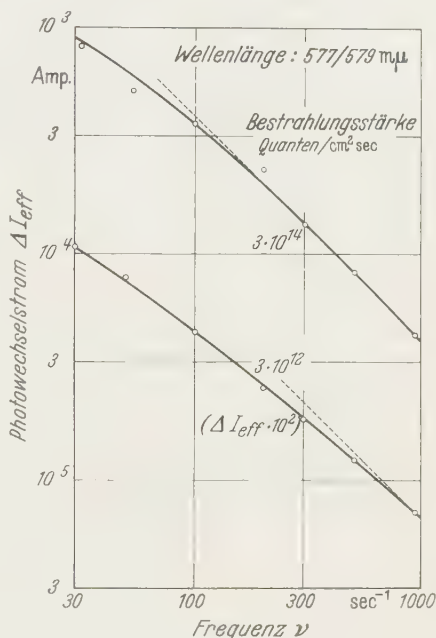


Fig. 9. Abhängigkeit des Photowechselstromes von der Frequenz bei Anregung mit langwelligem Licht. Parameter ist die Bestrahlungsstärke. Gestrichelte Geraden: ΔI_{eff} proportional zu $1/\omega$. Schichtspannung 10 V, Schichtdicke etwa 23μ . Der Photowechselstrom ändert sich hier stärker als linear mit der Bestrahlungsstärke B , weil auch die Beweglichkeit μ mit B zunimmt (Fig. 8)

Gleichgewicht mit den freien Elektronen gilt für die Besetzung dieser Haftstellen:

$$\frac{n \cdot H^\times}{H^-} = N_L e^{-\Delta E/kT}. \quad (11)$$

Mit $H^\times = H_0 - H^-$ und $\delta = n/(n + H^-)$ erhält man daraus eine Beziehung zwischen $\delta = \mu_w/\mu$ und n :

$$\delta = \mu_w/\mu = \frac{n + N_L e^{-\Delta E/kT}}{n + H_0 + N_L e^{-\Delta E/kT}} \quad (12)$$

(H_0 = Konzentration der Haftstellen, H^- = Konzentration der besetzten Haftstellen, H^\times = Konzentration der leeren Haftstellen, ΔE = Energiedifferenz Haftstellenniveau-Unterkante Leitungsband, N_L = Termdichte im Leitungsband $= 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$).

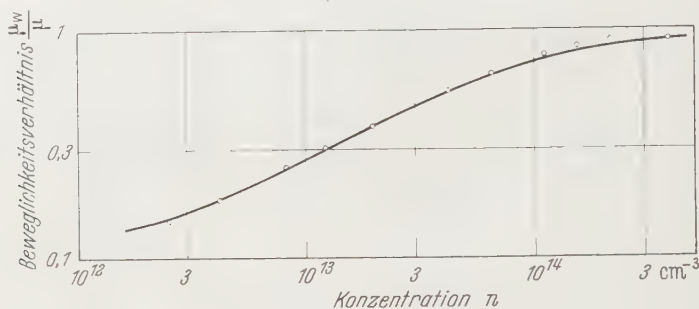


Fig. 10. Aus Fig. 8 entnommene Abhängigkeit des Beweglichkeitsverhältnisses $\delta = \mu_w/\mu$ von der Konzentration n der freien Elektronen

Das Verhältnis μ_w/μ kann man unmittelbar der Fig. 8 entnehmen; die jeweils zugehörige Konzentration erhält man aus dem Photostrom ΔI , wenn man die Wägungsdicke näherungsweise gleich der Dicke der stromführenden Schicht setzt und für die Beweglichkeit μ den aus Fig. 8 bekannten Wert für die freien Elektronen benutzt. Die so entstandenen Meßpunkte sind in Fig. 10 eingetragen. Die beiden freien Parameter ΔE und H_0 in Gl. (12) kann man durch Anpassen an diese Meßpunkte gewinnen. Im gezeichneten Beispiel erhält man $\Delta E = 15,4 kT$ und $H_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die ausgezogene Kurve wurde mit diesen Werten aus Gl. (12) berechnet. Da die Beweglichkeit in Fig. 8 bei einer Wechselfrequenz von 1000 Hz und bei Zimmertemperatur bestimmt wurde, sind hier nur die Haftstellen berücksichtigt, die bei diesen Bedingungen den Photowechselstrom noch beeinflussen.

Über Konzentration und energetische Lage der Haftstellen an der Schichtoberfläche kann man auf Grund der obigen Betrachtung keine Aussage machen, da sich die Konzentration n aus dem Photostrom nicht berechnen läßt, einmal weil die Dicke der stromführenden Schicht nicht bekannt ist und weil man damit rechnen muß, daß auch die Beweglichkeit der freien Elektronen an der Schichtoberfläche nicht die gleiche ist wie im Innern der Schicht.

Die zu den Wechsellichtmessungen entsprechenden Ergebnisse bei Wechselanregung mit Elektronen sind in Fig. 11 und 12 dargestellt.

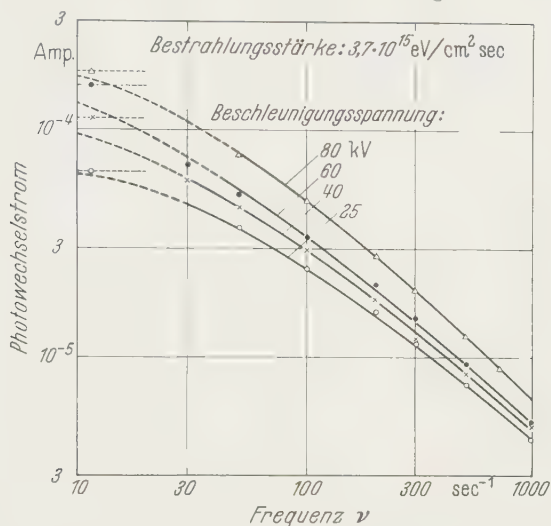


Fig. 11. Abhängigkeit des Photostromes von der Frequenz bei Anregung mit Elektronen. Parameter ist die Beschleunigungsspannung. Bestrahlungsstärke = $3,7 \cdot 10^{15}$ eV/cm² sec, Schichtspannung = 10 V, Schichtdicke = 23 μ

Fig. 11 entspricht der Fig. 7; an Stelle der Wellenlänge ist hier die Beschleunigungsspannung Parameter. Die Abhängigkeit des Photo-

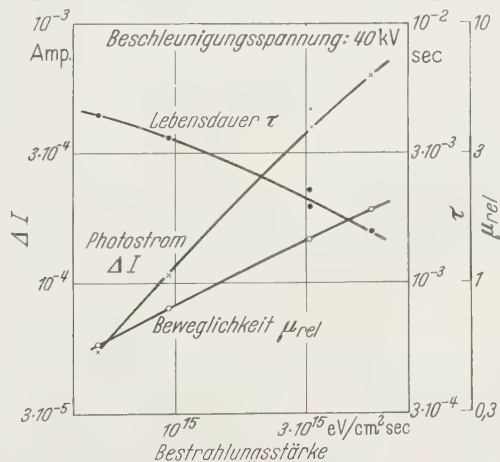


Fig. 12. Photostrom, Beweglichkeit und Lebensdauer als Funktion der Bestrahlungsstärke bei Anregung mit Elektronen einer Energie von 40 keV. Die Beweglichkeit kann nur in relativen Einheiten angegeben werden. Beide Achsen sind logarithmisch geteilt. Schichtspannung = 10 V, Schichtdicke etwa 23 μ

stromes, der Lebensdauer und der relativen Beweglichkeit von der Bestrahlungsstärke bei einer festen Beschleunigungsspannung sind in Fig. 12

aufgetragen, die der Fig. 8 bei Lichtanregung entspricht. Bei Anregung mit Elektronen kann nur eine relative Beweglichkeit angegeben werden, da die Größe a der Gl. (5) hier nicht bekannt ist. Aus den Figuren geht hervor, daß die Schichten sich bei Anregung mit Elektronen genau so verhalten wie bei Anregung mit Licht einer passenden Wellenlänge. Die

Annahmen, die zur Erklärung des Verhaltens der Schichten bei Lichtanregung gemacht wurden, können also ebenfalls bei Elektronenbestrahlung benutzt werden.

7. Bestimmung des mittleren Energiebedarfs zur Anregung eines Elektrons in das Leitungsband von CdS bei Bestrahlung mit Elektronen

Die Messung der Lebensdauer hat gezeigt, daß diese sowohl von der Wellenlänge als auch von der Zahl der auftreffenden Lichtquanten bzw. der Beschleunigungsspannung und der Zahl der auftreffenden Elektronen abhängt. Die zu einer bestimmten Beschleunigungsspannung äquivalente Wellenlänge ist also dadurch ausgezeichnet, daß bei gleicher Schichtspannung und gleichem Photostrom dieselbe Lebensdauer gemessen wird, sowohl bei Anregung mit Elektronen als auch bei Anregung mit dem zu vergleichenden Licht. Die Lebensdauer wurde deshalb bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen und Wellenlängen

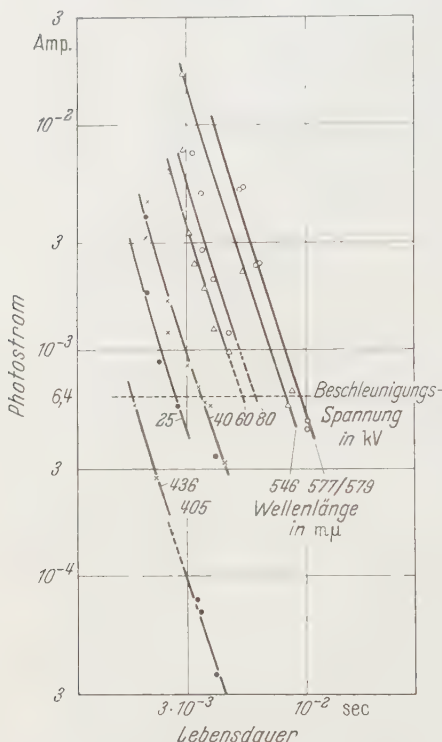


Fig. 13. Zusammenhang zwischen Photostrom und Lebensdauer bei verschiedenen Wellenlängen und Beschleunigungsspannungen als Parameter. Die Bestrahlungsstärke ist unabhängige Veränderliche. Schichtspannung = 100 V, Schichtdicke etwa 23 μ .

als Funktion des Photostromes bestimmt (Fig. 13). Bei einem willkürlichen Photostrom (gestrichelte horizontale Gerade in Fig. 13) kann nun die Lebensdauer als Funktion der Wellenlänge abgelesen werden. Man erhält mit den vier Meßpunkten ($\lambda = 405, 436, 546$ und $577/579 \text{ m}\mu$) die obere Kurve in Fig. 14. Daß diese Kurve zwischen den Meßpunkten den eingezeichneten Verlauf hat, wurde durch Messung bei niedrigeren Bestrahlungsstärken mit Hilfe von Wolframlampe und Monochromator kontrolliert. In Fig. 14 sind oben ferner die aus Fig. 13 entnommenen Lebensdauern bei Anregung durch Elektronen eingezeichnet, die zum

gleichen Photostrom gehören. Durch einen Vergleich mit der ausgezogenen Kurve erhält man hiermit schließlich die äquivalenten Wellenlängen.

Zur richtigen Bestimmung der Ionisierungsenergie kann man jetzt auf die Meßergebnisse in Fig. 5 zurückgreifen. Dort ergab sich statt

eines eindeutigen Wertes eine Kurvenschar, weil die Elektronenanregung mit der Anregung durch Licht einer beliebigen Wellenlänge verglichen wurde. Tatsächlich ist aber nur ein Vergleich mit der äquivalenten Wellenlänge sinnvoll. Das Ergebnis wird im unteren Teil von Fig. 14 veranschaulicht, in der die vier Kurven denen der Fig. 5 entsprechen. Unabhängig von der Beschleunigungsspannung der Elektronen erhält man bei der richtigen Zuordnung, die durch die gestrichelten Geraden angedeutet wird, im Rahmen der Meßgenauigkeit stets den gleichen Wert für die Ionisierungsenergie. Dieser Wert ist unabhängig von der Größe des Photostromes, für den der Vergleich durchgeführt wird, weil alle Kurven in Fig. 13 praktisch parallel sind. Er ergibt sich aus Messungen an mehreren Schichten zu 9,3 eV. Der maximale Fehler beträgt bei 12 Messungen ± 1 eV, wenn man nur die Streuung der Einzelergebnisse berücksichtigt.

Die Messung der Ionisierungsenergie kann durch systematische Fehler verfälscht werden. Es wurden berücksichtigt: Die Absolut Eichung des Sperrschicht-Photoelementes, die Strommessung mit dem Faraday-Käfig und die Energieverluste durch Rückstreuung von Licht und Elektronen an der CdS-Schicht. Eine grobe Abschätzung liefert einen maximalen Fehler von $\pm 10\%$.

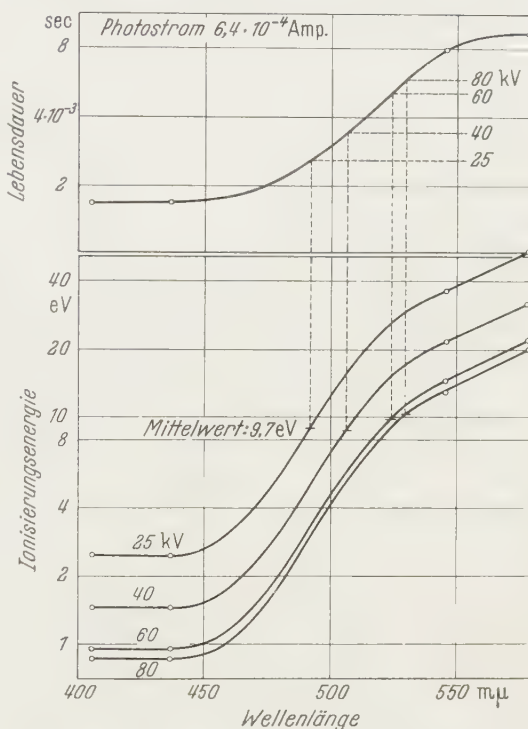


Fig. 14. Oben: Aus Fig. 13 entnommene Abhängigkeit der Lebensdauer von der Wellenlänge bei einem willkürlichen Photostrom von $6,4 \cdot 10^{-4}$ Amp. Unten: Bestimmung der Ionisierungsenergie mit Hilfe der Kurven von Fig. 5. Bei jeder einzelnen Beschleunigungsspannung ist nur die Wellenlänge maßgeblich, bei der sich die gleiche Lebensdauer ergibt wie bei Elektronenanregung

Für Ge, Si, GaAs und CdS finden sich in der Literatur ebenfalls Messungen der Ionisierungsenergie, zum Teil bei Anregung mit 5,3 MeV α -Teilchen, zum Teil bei Anregung mit Elektronen verschiedener Energie¹⁵⁻¹⁸. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind zusammen mit dem Bandabstand der untersuchten Halbleiter in der Tabelle aufgeführt:

Tabelle

	Substanz			
	Ge	Si	GaAs	CdS
Bandabstand . .	0,72	1,03	1,35	2,5 eV
W_I α -Teilchen . .	2,94	3,6		7,3 eV
W_I Elektronen . .	3,7	4,7	6,3	9,3 eV

Die gemessenen Ionisierungsenergien sind immer sehr viel größer als der Bandabstand und nehmen mit dem Bandabstand zu. Es ist bemerkenswert, daß die mit Elektronen gemessenen Ionisierungsenergien etwa um den Bandabstand des jeweils untersuchten Halbleiters größer sind als die mit α -Teilchen gemessenen Ionisierungsenergien.

Die Photoleitfähigkeit von CdS ändert sich bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff, besonders im Bereich der Eigenabsorption¹⁹. Bei den hier benutzten CdS-Schichten mit der großen Oberflächenrauigkeit und der ungeschützten Oberfläche sind diese Änderungen besonders stark. Für absolute Messungen von Elektronenströmen im Vakuum eignen sich diese CdS-Schichten darum nur schlecht, wenn sie zwischen den einzelnen Messungen der Luft ausgesetzt werden. Im Vergleich zu Faraday-Käfig, Ionisationskammer und GaAs-Sperrschicht-Photoelement ist der pro auffallendem Elektron fließende Strom in der CdS-Schicht um Größenordnungen stärker. Allerdings wird diese Verstärkung erkauft durch eine größere Trägheit der Anzeige.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung experimenteller Hilfsmittel und für fördernde Diskussionen bin ich den Herren Professoren Dr. H. KÖNIG, Dr. F. STÖCKMANN und Dr. P. GOERCKE zu großem Dank verpflichtet.

Anhang: Zur Frequenzabhängigkeit des Photowechselstroms bei Anwesenheit von Haftstellen

Wenn in einem Photoleiter Haftstellen H vorhanden sind, die mit den freien Elektronen des Leitungsbandes in Wechselwirkung stehen, ist Gl. (1) zu ersetzen durch

$$\dot{n} = a(1 + me^{i\omega t}) - \frac{n}{\tau_R} - r n H^\times + \gamma H^- \quad (\text{A.1})$$

¹⁵ MCKAY, K.G., u. K.B. McAFFEE: Phys. Rev. **91**, 1079 (1953).

¹⁶ HEERDEN, P. J. VAN: Phys. Rev. **106**, 468 (1957).

¹⁷ RAPPAPORT, P.: Phys. Rev. **93**, 246 (1954).

¹⁸ PFISTER, H.: Z. Naturforsch. **12a**, 217 (1957).

¹⁹ BUBE, R.H.: J. Chem. Phys. **21**, 1409 (1953).

und durch eine analoge Gleichung für H zu ergänzen:

$$\dot{H}^- = r n H^\times - \gamma H^-. \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind die Anlagerung der Elektronen an die Haftstellen und die Wiederabspaltung in üblicher Weise durch einen Rekombinationskoeffizient r und durch eine Abspaltungsfrequenz γ charakterisiert. Bei schwacher Amplitude der Wechsellichtanregung sind alle Konzentrationsänderungen klein gegen die zeitlichen Mittelwerte; es genügt darum, nur die Glieder zu berücksichtigen, die im ersten Grad von den Konzentrationsänderungen abhängen:

$$\dot{\Delta n} = a m e^{i\omega t} - \Delta n / \tau_R - r H_0^\times \Delta n + (\gamma + r n_0) \Delta H^-, \quad (\text{A.3})$$

$$\dot{\Delta H}^- = r H_0^\times \Delta n - (\gamma + r n_0) \Delta H^- \quad (\text{A.4})$$

mit $\Delta H^\times = -\Delta H^-$ wegen $H^- + H^\times = H_0 = \text{const.}$

Für die stationäre (periodische) Lösung

$$\Delta n = A \cdot a m e^{i(\omega t - \varphi)}$$

erhält man aus diesen Gleichungen

$$A \cdot e^{-i\varphi} = \frac{\omega_1 + i\omega}{-\omega^2 + \omega_1 / \tau_R + i\omega(1/\tau_R + r H_0^\times + \omega_1)},$$

$$A^2 = \frac{\omega_1^2}{\omega^4} \cdot \frac{\omega_1^2}{\omega^2} \cdot \frac{\omega^2}{\omega_1^2 \tau_R^2}$$

mit $\omega_1 = \gamma + r n_0$ und $\omega_2^2 = \frac{1}{\tau_R^2} + \frac{2r H_0^\times}{\tau_R} + (\gamma + r n_0 + r H_0^\times)^2$.

Die Frequenzabhängigkeit von A ist schematisch in Fig. 6 dargestellt und dort besprochen worden, dabei ist $\delta = \omega_1 / \omega_2$.

In einem Grenzfall hat dieses Verhältnis eine einfache anschauliche Bedeutung. Für $\omega_2 \gg 1/\tau_R$ ist zunächst $1/\omega_2 = \tau_H$ die Zeit, während der sich nach einer Störung das Haftstellengleichgewicht wieder einstellt; das folgt aus Gl. (A.4) mit $\dot{\Delta H}^- \approx -\dot{\Delta n}$. Ist weiter noch $\gamma \ll r n_0$ — das bedeutet eine schwache Besetzung der Haftstellen, also $H^- \ll H^\times$ —, so wird $\delta = n_0 / (n_0 + H^-)$, also gleich dem relativen Anteil der freien Elektronen.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Das Elektronen-, Positronen- und Gammaspektrum des ^{64}Cu *

Von

WOLF-DIETER SCHMIDT-OTT

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

Mit einem Szintillationsspektrometer wurden das β^- - und β^+ -Spektrum des ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,8$ h) untersucht. Das Präparat befand sich in einem Anthracen-Spaltkristall, der in einen NaJ-Lochkristall eintauchte. In Koinzidenz mit der Vernichtungsstrahlung, die im NaJ-Kristall nachgewiesen wurde, wurden die Positronen, in Antikoinzidenz die Elektronen gemessen. Man erhielt erlaubte Spektren mit den Grenzenenergien $E_{\beta^-} = (580 \pm 17)$ keV und $E_{\beta^+} = (665 \pm 20)$ keV. Für Positronen von 150 bis 665 keV besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Lichtausbeute in Anthracen und der Teilchenenergie. Die Lichtausbeute für Elektronen und Positronen der Energie 665 keV ist die gleiche. Außerdem wurde mit dem NaJ-Lochkristall die γ -Strahlung des ^{64}Cu untersucht. Die Energie wurde zu $E_{\gamma} = (1,317 \pm 0,008)$ MeV und die Intensität zu $N_{\gamma}/N_{\beta^+} = 0,0280 \pm 0,0024$ ermittelt.

1. Einleitung

Wie VAN VOORHIS¹ nachgewiesen hat, besitzt das ^{64}Cu eine β^- - und β^+ -Aktivität. Nach ALVAREZ² zerfällt der Kern auch durch Elektroneneinfang.

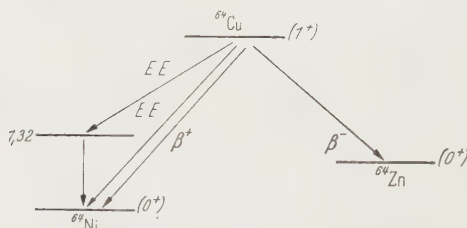


Fig. 1. Zerfallsschema des ^{64}Cu . Als Anregungsenergie des ^{64}Ni ist bereits der hier ermittelte Wert angegeben

in 42%, β^- -Übergang in 39% und β^+ -Übergang in 19% aller Zerfälle. In etwa 0,5% der Zerfälle wird durch Elektroneneinfang ein angeregtes Niveau des ^{64}Ni gebildet. Der Kern gibt die Anregungsenergie durch γ -Quanten von etwa 1,3 MeV ab.

* Dissertation Göttingen 1958, Teil I.

¹ VAN VOORHIS, S.N.: Phys. Rev. **50**, 895 (1936).

² ALVAREZ, L.W.: Phys. Rev. **54**, 486 (1938).

³ STROMINGER, D., J.M. HOLLANDER u. G.T. SEABORG: Rev. Mod. Phys. **30**, 585 (1958).

⁴ BRADT, H., P.C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK, P. SCHERRER u. R. STEFFEN: Helv. phys. Acta **19**, 219 (1946).

Zur Untersuchung der β^- - und β^+ -Spektren dienten meist magnetische Spektrometer. Wie TYLER⁵ sowie COOK und LANGER⁶ zeigten, stimmten die Meßwerte im Bereich großer Energien mit den Verteilungen, die von der Fermischen Theorie für erlaubte Spektren geliefert werden, überein. Bei kleinen Energien lagen die Meßpunkte oberhalb der Fermi-Geraden. WU und ALBERT⁷, LANGER, MOFFAT und PRICE⁸ sowie OWEN und COOK⁹ erklärten die Abweichungen durch Streuung und Bremsung der Teilchen in der Präparatschicht und Präparatunterlage.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Elektronen, Positronen und außerdem die γ -Strahlung mit einem Szintillationsspektrometer neu gemessen.

2. Die Messung von Elektronen und Positronen

Zur Untersuchung der β -Spektren wurde ein Anthracen-Spaltkristall-Spektrometer in Verbindung mit einem NaJ-Lochkristall verwendet. In Fig. 2 wird ein Schnitt durch die benutzte Meßanordnung gezeigt. Der Anthracen-Kristall* war in zwei Hälften zerteilt, zwischen die das Präparat durch direktes Auftragen der radioaktiven Substanz gebracht wurde. Der Kristall, der auf einem Lichtleiter aufgeklebt war, wurde mit einer $15\ \mu\text{Al}$ -Reflektorfolie umkleidet. Er hatte zylindrische Form, einen Durchmesser von 0,5 cm, eine Höhe von

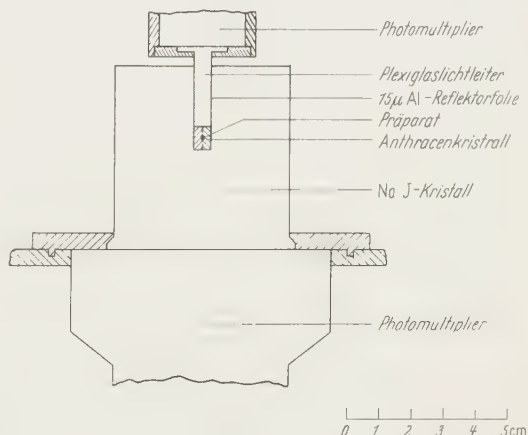


Fig. 2. Längsschnitt durch die benutzte Meßanordnung mit Anthracenkristall, NaJ-Lochkristall und Multipliern

0,7 cm. Dieser Kristall tauchte in die Öffnung eines NaJ-Lochkristalls* ein. Der Lochkristall besaß einen Durchmesser von 5,1 cm, eine Höhe von 5,1 cm, einen Lochdurchmesser von 0,9 cm und eine Lochtiefe von 2,5 cm. Zwei Multiplier**, die die Fluoreszenzstrahlung der beiden

* Firma Harshaw, USA.

** Du Mont 6291 und 6263.

⁵ TYLER, A.: Phys. Rev. **56**, 125 (1939).

⁶ COOK, C. S., u. L. M. LANGER: Phys. Rev. **73**, 601 (1948).

⁷ WU, C. S., u. R. D. ALBERT: Phys. Rev. **75**, 315, 1107 (1949).

⁸ LANGER, L., R. MOFFAT u. H. PRICE: Phys. Rev. **76**, 1725 (1949).

⁹ OWEN, G. E., u. C. S. COOK: Phys. Rev. **76**, 1726 (1949).

Kristalle empfangen, wurden durch eine Koinzidenzschaltung miteinander verbunden.

Das zu untersuchende Präparat lag in Form einer metallischen Folie mit einer spezifischen Aktivität von 150 mC/g vor. Zur Messung wurde ein Tropfen stark verdünnter Kupfernitratlösung verwendet. Die Auskristallisation erfolgte beim Eintrocknen bevorzugt an den Unregelmäßigkeiten der Spaltfläche. Die Aktivität des Präparates betrug 10^{-2} μ C, die Präparatschicht im Mittel etwa 0,2 mg/cm².

Mit dieser Anordnung ließ sich das Spektrum der Positronen in folgender Weise messen. Ein beim Zerfall gebildetes Positron wurde im Anthracen abgebremst. Die dabei entstehenden Lichtquanten gelangten zur Photokathode des oberen Multipliers, dessen Impuls vor einem photographischen Impulsspektrographen¹⁰ aufgezeichnet wurde. Das Positron zerstrahlte am Ende seines Weges im Anthracen in zwei Vernichtungsquanten, die mit großer Wahrscheinlichkeit im NaJ-Kristall nachgewiesen wurden. Ein Impuls am Ausgang des unteren Multipliers zeigte an, daß ein Vernichtungsprozeß und somit ein Positronenzerfall stattgefunden hatte. Da der Elektronenzerfall ohne nachfolgende γ -Strahlung erfolgt, konnte durch Koinzidenzschaltung der Nachweisgeräte das Spektrum der Positronen von dem der Elektronen getrennt werden.

Bei der Auswertung mußte berücksichtigt werden, daß einige Vernichtungsquanten im Anthracen unelastisch gestreut wurden, so daß sich ein Teil der Quantenenergie zur Energie des Positrons addierte. Deshalb wurden etwa 8% der Positronen mit einer falschen Energie gemessen. Die Zahl und die Energieverteilung dieser Teilchen konnte rechnerisch ermittelt werden.

Das Spektrum der Elektronen wurde in Antikoinzidenzschaltung der beiden Nachweisgeräte gemessen. Da nicht alle Vernichtungsquanten im NaJ-Kristall nachgewiesen wurden, konnten auf diese Weise nur 80% der Positronenimpulse unterdrückt werden. (Die Ansprechwahrscheinlichkeit des Lochkristalls wird in der nachfolgenden Arbeit¹¹ ermittelt.) Unter Berücksichtigung des bekannten Verzweungsverhältnisses von Elektronen- zu Positronenzerfall rührten im Elektronenspektrum etwa 10% der Impulse von Positronen her. Die Verteilung der Elektronen wurde durch Subtraktion des normierten Positronenspektrums gewonnen.

Zur Energieeichung wurden die Konversionslinien des ¹³⁷Ba^m mit einer Energie von 635 keV und des ¹¹⁴In^m mit einer Energie von 179 keV verwendet.

¹⁰ HUNT, W. A., W. RHINEHART, J. WEBER u. D. J. ZAFFARANO: Rev. Sci. Instrum. **25**, 268 (1954).

¹¹ SCHMIDT-OTT, W. D.: Z. Physik **154**, 294 (1959).

3. Meßergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Impulsverteilungen von Elektronen und Positronen wurden in der angegebenen Weise korrigiert. Außerdem wurde das

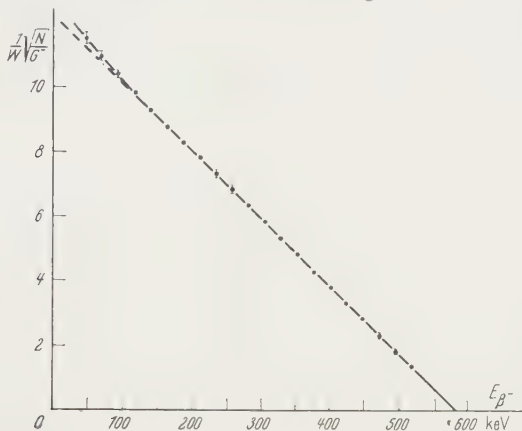


Fig. 3. Fermi-Diagramm des β^- -Spektrums von ^{64}Cu . Zur Analyse wurden die Funktionswerte G^- nach ROSE benutzt

endliche Auflösungsvermögen der Apparatur nach OWEN und PRIMAKOFF¹² berücksichtigt. Die Fermi-Analyse der Spektren, zu deren Ana-

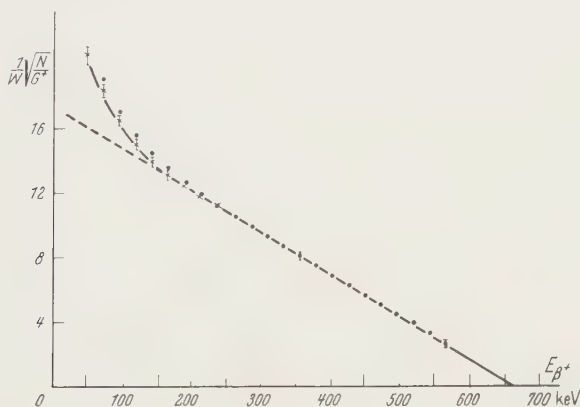


Fig. 4. Fermi-Diagramm des β^+ -Spektrums von ^{64}Cu Berechnet mit Fermi-Funktionen G^+ nach ROSE;
 \times \times berechnet mit Fermi-Funktionen G^+ nach ROSE-REITZ

lyse die Funktionswerte von ROSE¹³ benutzt wurden, wird in Fig. 3 und Fig. 4 gezeigt. Zur Analyse können auch die Funktionswerte von ROSE, die nach REITZ¹⁴ korrigiert wurden, herangezogen werden. Durch

¹² OWEN, G. E., u. H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **74**, 1406 (1948).

¹³ ROSE, M. E.: In K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-Ray-Spectroscopy. Amsterdam 1955.

¹⁴ REITZ, R. J.: Phys. Rev. **77**, 10 (1950).

diese Korrektur wird der Einfluß des elektrostatischen Potentials der Hüllenelektronen auf die Form der Spektren berücksichtigt. Bei den Elektronen ist dieser Einfluß gering, im Positronenspektrum bei kleinen Energien dagegen erheblich.

Die Grenzenergie des Elektronenspektrums ergab sich zu $E_{\beta^-} = (580 \pm 17)$ keV, die des Positronenspektrums zu $E_{\beta^+} = (665 \pm 20)$ keV. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturwerten $E_{\beta^-} = 571$ keV, $E_{\beta^+} = 657$ keV^{6,7,9} gut überein.

Im Elektronenspektrum beginnt die Abweichung von der Fermi-Geraden bei etwa 120 keV, im Positronenspektrum (Funktionswerte nach REITZ) bei 150 keV. Die vorliegende Messung kann mit den Ergebnissen von COOK und LANGER⁶ sowie von WU und ALBERT⁷ verglichen werden. Sowohl die verwendeten Präparatschichten als auch die beobachteten Abweichungen sind etwa die gleichen.

Um abzuschätzen, in welchem Maße sich der Energieverlust der Teilchen im Präparat als Verformung der Spektren auswirkt, wurde angenommen, daß alle Teilchen mehrfach gestreut werden und eine Schichtdicke von 1 mg/cm² durchdringen müssen, bevor sie in den Anthracenkristall gelangen. Mit den von NELMS¹⁵ tabellierten Werten für den Energieverlust kann die Verformung berechnet werden. Es zeigte sich, daß selbst mit dieser ungünstigen Annahme die Abweichungen von den theoretischen Verteilungen nur teilweise erklärt werden können. Die jetzt noch zurückbleibende Abweichung liegt im Elektronenspektrum innerhalb der Grenzen des Meßfehlers.

Für die restliche Abweichung im Spektrum der Positronen kann möglicherweise die Zerstrahlung derselben im Flug verantwortlich gemacht werden. Nach BETHE¹⁶ und HEITLER¹⁷ findet dieser Prozeß hier etwa in 1% der Positronenzerfälle statt.

4. Zur Lichtausbeute in Anthracen für Positronen

Durch die Untersuchung des Elektronenspektrums des ³⁵S mit einem Spaltkristall konnte HOFFMANN¹⁸ zeigen, daß zwischen der Lichtausbeute von Elektronen in Anthracen und der Teilchenenergie ein linearer Zusammenhang besteht.

Im vorliegenden Experiment wird aus der Geradlinigkeit des Fermi-Diagramms geschlossen, daß die Lichtausbeute der Positronen in Anthracen im Bereich zwischen 150 und 665 keV linear von der Teilchenenergie abhängig ist. Die Genauigkeit dieser Messung reichte nicht aus,

¹⁵ NELMS, A.T.: Circ. Nat. Bur. Stand. **577** (1956).

¹⁶ BETHE, H.A.: Proc. Roy. Soc. Lond. **150**, 129 (1935).

¹⁷ HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation. Oxford 1954.

¹⁸ HOFFMANN, K.W.: Z. Physik **148**, 303 (1957).

um über den Energiebereich unterhalb von 150 keV etwas aussagen zu können. So konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob die Lichtausbeutekurve bei kleinen Energien linear ist.

Dieses Experiment stimmt mit einer Messung von SHARPE und STAFFORD¹⁹ überein, die durch Neutronenbeschuß eines Anthracen-kristalls ^{11}C in homogener Verteilung erzeugten. Die Analyse des β^+ -Spektrums des ^{11}C ergab im Bereich von etwa 140 bis 970 keV eine Gerade.

Die gemessenen Maximalenergien stimmen außerdem gut mit den Literaturwerten überein. Daraus folgt, daß die Lichtausbeute für Elektronen und Positronen der Energie 665 keV gleich ist.

5. Gammastrahlung

Die γ -Strahlung, die beim Übergang der angeregten ^{64}Ni -Kerne in den Grundzustand ausgesandt wird (Fig. 1), wurde ebenfalls untersucht. Wie BROWER u. Mitarb.²⁰ nachgewiesen haben, ist die Zahl der Konversionselektronen gegenüber der Zahl der γ -Quanten bei diesem Übergang zu vernachlässigen. Die Messung dieser im Vergleich zur Vernichtungsstrahlung schwachen 1,3 MeV-Strahlung ist nicht leicht. Zur Messung ihrer Energie und Intensität fand bisher die einfache Absorptionsmethode Anwendung^{4, 21-23}. Ebenso wurden die Elektronen untersucht, die beim Auftreffen der Quanten auf einen Sekundärstrahler ausgesandt wurden^{4, 24-26}. Die Ergebnisse dieser Messungen, die in ³ zusammengestellt sind, weichen erheblich voneinander ab. Deshalb schien eine erneute Bestimmung von Energie und Intensität wünschenswert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Messung mit dem NaJ-Lochkristall und einem photographischen Impulsspektrographen¹⁰ ausgeführt. Das ^{64}Cu -Präparat, dessen Aktivität etwa $0,2 \mu\text{C}$ betrug, befand sich in einer Plexiglaskapsel im Inneren des Lochkristalls.

6. Quantenspektrum und Auswertung

In Fig. 5 wird das gemessene Spektrum durch die ausgezogene Kurve gezeigt. Bei etwa 1,3 MeV ist die schwache γ -Linie *B* zu erkennen. Diese Linie wurde mit besserer Statistik nochmal ausgemessen und

¹⁹ SHARPE, J., u. G. H. STAFFORD: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. A **64**, 211 (1951).

²⁰ BROWER, D., G. HINMAN, G. LANG, R. LEAMER u. D. ROSE: Phys. Rev. **86**, 1054 (1952).

²¹ BOUCHEZ, R., u. G. KAYAS: J. Phys. Radium **10**, 110 (1949).

²² KUBITSCHKE, H. E.: Phys. Rev. **79**, 23 (1950).

²³ VLAAR, H. T., u. A. ATEN: Physica, Haag **18**, 275 (1952).

²⁴ DEUTSCH, M.: Phys. Rev. **72**, 729 (1947).

²⁵ KURIE, F. N. D., u. M. TER-POGOSSIAN: Phys. Rev. **74**, 677 (1948).

²⁶ DZHELEPOV, B. S., N. N. ZHUKOVSKII, V. P. PRIKHODTSEVA u. YU. V. KOLNOV: Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz. **17**, 511 (1953).

30fach vergrößert in das Diagramm eingezeichnet (gestrichelte Kurve). Der durch Höhenstrahlung erzeugte Untergrund wurde bereits abgezogen. Bei hohen Energien bleibt ein Ausläufer der Linie *B* übrig. Diese schwache Strahlung kann durch die Zerstrahlung bewegter Positronen erklärt werden, wie sie etwa bei der Untersuchung des ^{64}Cu von DEUTSCH²⁴, bei der Untersuchung anderer Positronenstrahler von GERHART u. Mitarb.²⁷ beobachtet wurde.

Das übrige Spektrum wurde durch die Vernichtungsquanten erzeugt. So entstand die intensive Linie bei 0,51 MeV durch die Photoabsorption

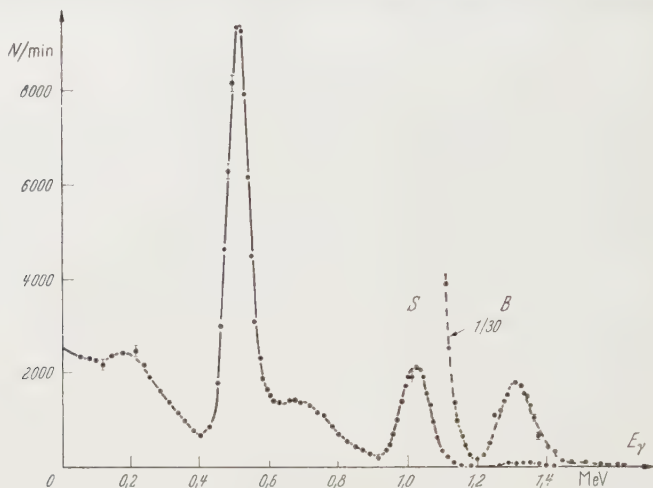


Fig. 5. Quantenspektrum des ^{64}Cu (ausgezogene Kurve). Die Linie *B* ist 30fach vergrößert nochmal eingezeichnet (gestrichelte Kurve)

eines Vernichtungsquants, die Summenlinie *S* bei 1,02 MeV durch gleichzeitige Photoabsorption beider Vernichtungsquanten. Mit diesen beiden Eichlinien konnte die Energie der γ -Linie *B* genau gemessen werden. Sie wurde zu $E_\gamma = (1,317 \pm 0,008)$ MeV ermittelt.

Außerdem ist die Fläche unter der Summenlinie ein Maß für die Zahl der Positronenzerfälle. Durch den Flächenvergleich der Linien *B* und *S* konnte die Intensität der γ -Strahlung bestimmt werden. Das wird im folgenden ausgeführt.

Bezeichnet man mit ε_p (1,32 MeV) die Photoansprehwahrscheinlichkeit des Kristalls für die 1,32 MeV-Quanten, dann wurden von den N_γ Quanten, die vom Präparat pro Minute ausgesandt wurden, *B* Quanten im Kristall nachgewiesen. Demnach gilt:

$$N_\gamma \cdot \varepsilon_p (1,32 \text{ MeV}) = B.$$

²⁷ GERHART, J.B., B.C. CARLSON u. R. SHERR: Phys. Rev. **94**, 917 (1954).

Bei jedem Positronenzerfall wurden außerdem zwei Vernichtungsquanten erzeugt, von denen jedes Quant mit der Ansprechwahrscheinlichkeit ε_p (0,51 MeV) im Kristall durch Photoeffekt nachgewiesen wurde. Die gleichzeitige Photoabsorption beider Quanten lieferte einen Impuls in der Summenlinie S . Wenn pro Minute N_{β^+} Positronenzerfälle stattgefunden haben, dann gilt für die Fläche der Linie S folgender Ausdruck:

$$N_{\beta^+} \cdot \varepsilon_p^2(0,51 \text{ MeV}) = S.$$

Aus beiden Beziehungen erhält man:

$$\frac{N_\gamma}{N_{\beta^+}} = \frac{B}{S} \cdot \frac{\varepsilon_p^2(0,51 \text{ MeV})}{\varepsilon_p(1,32 \text{ MeV})}$$

Die Flächen der Linien B und S wurden mit dem Planimeter ausgemessen. Für das Verhältnis B/S ergab sich der Wert $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$. Die Photoansprechwahrscheinlichkeiten des Kristalls, die in der nachfolgenden Arbeit¹¹ bestimmt werden, betragen $\varepsilon_p(0,51 \text{ MeV}) = (29,0 \pm 0,6) \%$ und $\varepsilon_p(1,32 \text{ MeV}) = (10,2 \pm 0,6) \%$. Damit folgt als Ergebnis für das Intensitätsverhältnis der Wert

$$N_\gamma/N_{\beta^+} = 0,0280 \pm 0,0024.$$

Das Ergebnis läßt sich auf die Gesamtzahl der Zerfälle des ^{64}Cu beziehen. Da der Positronenzerfall in 19% aller Zerfälle stattfindet, erhält man für den Zerfallsweg, der durch Elektroneneinfang in das angeregte Niveau des ^{64}Ni führt, das Zerfallsverhältnis von $(0,53 \pm 0,05) \%$.

7. Diskussion

Der Vergleich mit den Literaturwerten^{22, 24-26} zeigt, daß die ermittelte Quantenenergie etwas unter den bisher angegebenen Werten liegt. Eine Übereinstimmung besteht innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert von KUBITSCHKE²².

Das hier ermittelte Intensitätsverhältnis liegt zwischen dem Wert von DEUTSCH²⁴ $N_\gamma/N_{\beta^+} = 0,025$ und dem Wert von KUBITSCHKE²² $N_\gamma/N_{\beta^+} = 0,033$. Innerhalb der Fehlergrenzen, die von DEUTSCH und von KUBITSCHKE angegeben wurden, besteht gute Übereinstimmung mit dem hier erhaltenen Wert. Das zuletzt von DZHELEPOV u. Mitarb.²⁶ angegebene Ergebnis stimmt mit der vorliegenden Messung nicht so gut überein.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein Interesse am Fortgang der Untersuchungen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. K. W. HOFFMANN für manche fördernde Aussprache. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die Mittel, die zur Durchführung der Arbeit bereitgestellt wurden.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit eines NaJ-Lochkristalls*

Von

WOLF-DIETER SCHMIDT-OTT

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Lochkristalls konnte von GUPTA und JHA¹ und dann von SHAPIRO und HIGGS² mittels der Summation von zwei in Kaskade folgenden γ -Quanten bestimmt werden. Im Anschluß an diese Arbeiten wird hier gezeigt, wie sich die Ansprechwahrscheinlichkeit in einfacher Weise allein durch die Analyse des Summenspektrums ermitteln läßt.

1. Einleitung

Von GUPTA und JHA¹ wurde die Ansprechwahrscheinlichkeit eines NaJ-Lochkristalls bestimmt. Die Autoren benutzten dazu die Tatsache, daß bei der Untersuchung eines γ -Präparates, das zwei Quanten in Kaskade aussendet, vom Spektrometer außer den beiden Einzellinien auch die Summenlinie aufgezeichnet wird. Eine Einzellinie kommt dadurch zustande, daß ein Quant durch Photoeffekt im Lochkristall nachgewiesen wird, während das zugehörige zweite Quant nicht absorbiert wird. Die Summenlinie entsteht bei gleichzeitigem Nachweis beider Quanten durch Photoeffekt. Die Quanten können außerdem gestreut werden, was im Impulsspektrum zu einer breiten Compton-Verteilung Anlaß gibt. Die Autoren konnten den Compton-Anteil, der zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit notwendig ist, schätzungsweise ermitteln. Die Summationsmethode wurde von SHAPIRO und HIGGS² weiterentwickelt, indem die Autoren für den verwendeten Meßkristall den Compton-Anteil gesondert bestimmten. Dazu erwies sich die Messung verschiedener Präparate, die jeweils nur γ -Strahlen mit einer Energie aussenden, als sehr nützlich.

Hier wird eine Methode angegeben, wie die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Lochkristalls in noch einfacherer Weise bestimmt werden kann.

* Dissertation Göttingen 1958, II. Teil.

¹ GUPTA, R. K., u. S. JHA: Nuclear Phys. **1**, 2 (1956).

² SHAPIRO, P., u. R. W. HIGGS: Rev. Sci. Instrum. **28**, 939 (1957).

2. Die Photo- und Compton-Ansprechwahrscheinlichkeit

Bei der Untersuchung eines γ -Präparates, das Quanten einer Energie aussendet, wird der Bruchteil ε der ausgesandten Quanten nachgewiesen. Der Wert ε ist von der Größe des Meßkristalls und der Präparatlage abhängig. Die absorbierten Quanten können im Impulsspektrum in der Photolinie oder in der breiten Compton-Verteilung erscheinen. In der Photolinie werden die Quanten nachgewiesen, die im Kristall die gesamte Energie durch Photoeffekt oder in einem Mehrfach-Prozeß, bei dem etwa das Streuquant durch nachfolgenden Photoeffekt absorbiert wird, verloren haben. Die Quanten, die nur einen Teil der Energie verloren haben, geben Anlaß zu einer breiten Compton-Verteilung.

Die Photoansprechwahrscheinlichkeit ε_p ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quant im Impulsspektrum in der Photolinie nachgewiesen wird. Entsprechend ist die Compton-Ansprechwahrscheinlichkeit ε_c definiert. Für die gesamte Ansprechwahrscheinlichkeit ε des Kristalls gilt also:

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_c.$$

(Der Paarbildungsprozeß ist für die hier betrachteten Energien zu vernachlässigen.) Mit $1 - \varepsilon$ wird die Wahrscheinlichkeit erfaßt, daß ein Quant nicht im Kristall nachgewiesen wird.

3. Die Analyse des Summenspektrums des ^{64}Cu

Die Untersuchung eines γ -Präparates im Innern des Lochkristalls, das gleichzeitig zwei γ -Quanten aussendet, liefert ein Summenspektrum. Die Analyse der Impulsverteilung ist besonders einfach, wenn beide Quanten die gleiche Energie besitzen. Als Präparat diente der Positronenstrahler ^{64}Cu . Bei der Zerstrahlung eines Positrons in der Präparatkapsel werden zwei Quanten mit der Energie 0,51 MeV ausgesandt. (Die Dreiquantenvernichtung kann hier vernachlässigt werden.)

Zur Untersuchung wurde ein NaJ-Lochkristall* (Durchmesser 5,1 cm; Höhe 5,1 cm; Lochdurchmesser 0,9 cm; Lochtiefe 2,5 cm) und ein photographischer Impulsspektrograph³ verwendet. Das gemessene Quantenspektrum des ^{64}Cu wird durch die ausgezogene Kurve in Fig. 1 gezeigt. Die schwache γ -Linie B bei etwa 1,3 MeV ist die Kernstrahlung des ^{64}Ni , die hier nicht betrachtet wird. Die übrige Verteilung kommt durch die Vernichtungsquanten zustande. Die Linie A bei 0,51 MeV entsteht, wenn ein Vernichtungsquant durch Photoeffekt nachgewiesen und das zugehörige zweite Quant nicht absorbiert wird. Die Summenlinie S

* Firma Harshaw, USA.

³ HUNT, W. A., W. RHINEHART, J. WEBER u. D. J. ZAFFARANO: Rev. Sci. Instrum. **25**, 268 (1954).

bei der doppelten Energie entsteht durch gleichzeitigen Photonachweis beider Quanten. Ebenso findet Compton-Effekt statt. (Die Rückstreuulinie R kommt durch die Photoabsorption der vom Multipliergehäuse unter 180° zurückgestreuten Quanten zustande.)

Die im Kristall stattfindenden Absorptionsprozesse lassen sich an Hand der Tabelle leicht übersehen. Spalte 2 und 3 geben die Absorptionsprozesse an, durch die die Quanten γ_1 und γ_2 , die hier nicht

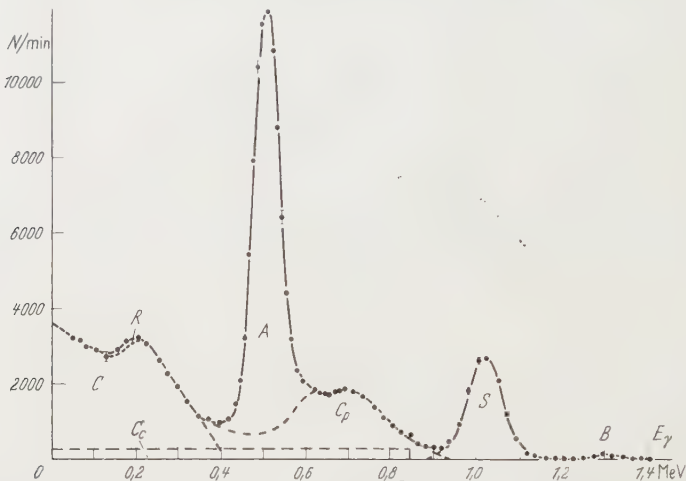


Fig. 1. Summenspektrum des ^{64}Cu (ausgezogene Kurve). Aufteilung der Fläche gemäß den Nachweisprozessen (gestrichelte Kurven): A Nachweis eines der beiden Vernichtungsquanten durch Photoeffekt, S gleichzeitiger Nachweis beider Quanten durch Photoeffekt, C Nachweis eines Quants durch Compton-Effekt, C_p gleichzeitiger Nachweis der Quanten durch Photo- und Compton-Effekt, C_c Nachweis beider Quanten durch Compton-Effekt, R Rückstreuulinie, B Gammalinie

unterscheidbar sind, nachgewiesen werden können. Mit p und c wird der Nachweis durch Photo- bzw. Compton-Effekt bezeichnet. Ein Querstrich bedeutet, daß ein Quant den Kristall verläßt, ohne nachgewiesen zu werden.

So steht in der 1. Zeile, daß Quant γ_1 durch Photoeffekt nachgewiesen wird, während γ_2 nicht absorbiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Prozeß stattfindet, wird in der 4. Spalte der Tabelle angegeben. Mit ε , ε_p und ε_c sind die oben definierten Ansprechwahrscheinlichkeiten bezeichnet. Jedem Nachweisprozeß kann im Summenspektrum, das durch die gestrichelten Kurven in Fig. 1 in einzelne Flächenanteile zerlegt ist, ein Flächenwert zugeordnet werden, der in der 5. Spalte der Tabelle angegeben ist. In Fig. 1 lassen sich die Flächen A und S ausmessen, dagegen ist die Größe der einzelnen Flächenanteile C , C_c und C_p zunächst nicht bekannt. Im Spektrum kann nur die Flächensumme $F = C + C_c + C_p$, die nach Abzug der Linien A , S

und R zurückbleibt, bestimmt werden. Wie im folgenden gezeigt wird, genügt diese Kenntnis zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit des Lochkristalls. Außerdem lassen sich als Nebenergebnis die Flächen-

Tabelle. *Nachweis der Quanten γ_1 und γ_2 im Lochkristall durch Photoeffekt p und Compton-Effekt c*

Nachweis- prozeß	γ_1	γ_2	Wahrscheinlichkeit für den Nachweis	Fläche im Summen- spektrum in %
1.	p	—	$\varepsilon_p(1 - \varepsilon)$	$A = 33$
2.	—	p	$(1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon_p$	
3.	p	p	$\varepsilon_p \cdot \varepsilon_p$	$S = 10,5$
4.	c	—	$\varepsilon_c(1 - \varepsilon)$	$C = 29,5$
5.	—	c	$(1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon_c$	
6.	c	c	$\varepsilon_c \cdot \varepsilon_c$	$C_c = 8,3$
7.	c	p	$\varepsilon_c \cdot \varepsilon_p$	$C_p = 18,7$
8.	p	c	$\varepsilon_p \cdot \varepsilon_c$	

werte C , C_c und C_p aus dem unten angegebenen Gleichungssystem ausrechnen. Diese Werte, die auf die Gesamtfläche unter dem Spektrum bezogen sind, werden in der 5. Spalte der Tabelle aufgeführt.

4. Die Ansprechwahrscheinlichkeit für 0,51 MeV-Quanten

An Hand der in der Tabelle angegebenen Übersicht über die Nachweisprozesse der Vernichtungsquanten im Lochkristall lassen sich nun folgende Beziehungen angeben:

$$\begin{aligned} A/2 &= N \cdot \varepsilon_p (1 - \varepsilon) \\ S &= N \cdot \varepsilon_p^2 \\ C/2 &= N \cdot \varepsilon_c (1 - \varepsilon) \\ C_c &= N \cdot \varepsilon_c^2 \\ C_p/2 &= N \cdot \varepsilon_p \cdot \varepsilon_c. \end{aligned}$$

Mit N wird hierbei die Zahl der Positronenzerfälle pro Minute bezeichnet, mit A bzw. S die Anzahl der Quanten, die während der gleichen Zeit in der Linie A bzw. S nachgewiesen werden. Das Entsprechende gilt für C , C_c und C_p . Außerdem gelten die beiden Beziehungen:

$$\begin{aligned} F &= C + C_c + C_p, \\ \varepsilon &= \varepsilon_p + \varepsilon_c. \end{aligned}$$

Nach einfacher Rechnung lassen sich aus diesen Gleichungen die Ansprechwahrscheinlichkeiten durch die Werte A , S und F ausdrücken.

Das Ergebnis ist:

$$\varepsilon_p(0,51 \text{ MeV}) = S \cdot \{(A/2 + S)^2 + S \cdot F\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon_c(0,51 \text{ MeV}) = 1 - (A/2 + S) \cdot \{(A/2 + S)^2 + S \cdot F\}^{-\frac{1}{2}}.$$

In Fig. 1 werden die Flächen A , S und F ausgemessen. Die Auswertung liefert für den vorliegenden Lochkristall:

$$\varepsilon_p(0,51 \text{ MeV}) = (29,0 \pm 0,6) \%$$

$$\varepsilon_c(0,51 \text{ MeV}) = (26,5 \pm 2,0) \%.$$

Als Vorteil der Methode kann angeführt werden, daß der Wert der Photoansprechwahrscheinlichkeit ε_p nur wenig von der Lage der unteren Begrenzungskurve der Linie A abhängig ist. In dem Maße, wie A zu groß, wird die Fläche F zu klein gemessen. Die Fehler heben sich im Ausdruck für die Ansprechwahrscheinlichkeit teilweise auf.

Wie eine Abschätzung zeigt, ist der Fehler im Ausdruck der Ansprechwahrscheinlichkeit, der dadurch zustande kommt, daß beide Quanten entgegengerichtet ausgesandt werden, zu vernachlässigen. (Für den Nachweis eines Quants im Lochkristall und für den gleichzeitigen Nachweis von zwei Quanten stehen nicht ganz die gleichen Raumwinkel zur Verfügung.)

5. Die Wahrscheinlichkeit für den Nachweis eines Positrons

Die Impulse des Summenspektrums des ^{64}Cu können dazu dienen, um mit einer Koinzidenzanordnung die Positronen von den Zerfallselektronen zu trennen⁴. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Positronenzerfall auf diese Weise gemessen wird, ist also gleich der Wahrscheinlichkeit W , daß ein Quant oder das andere Quant oder beide Vernichtungsquanten gleichzeitig im Kristall nachgewiesen werden. Es gilt die Beziehung:

$$W = 2\varepsilon(1 - \varepsilon) + \varepsilon^2.$$

Dabei bedeutet ε die gesamte Ansprechwahrscheinlichkeit für ein Quant. Die Auswertung liefert für den vorliegenden Meßkristall den Wert:

$$W = (80 \pm 2) \%.$$

6. Das Summenspektrum des ^{60}Co

Beim Zerfall des ^{60}Co werden zwei Quanten mit den Energien 1,17 MeV und 1,33 MeV ausgesandt. Das mit dem Lochkristall gemessene Summenspektrum wird in Fig. 2 gezeigt. Die Impulsverteilung

⁴ SCHMIDT-OTT, W.-D.: Z. Physik **154**, 286 (1959).

läßt sich wieder gemäß den Einzel-Nachweisprozessen aufteilen. Zum Beispiel entsteht die Linie A_1 , wenn das 1,17 MeV-Quant durch Photoeffekt absorbiert, und das zugehörige 1,33 MeV-Quant nicht nachgewiesen wird. Die Summenlinie S kommt durch gleichzeitigen Photoeffekt beider Quanten zustande.

Da die γ -Quanten verschiedene Energien haben, sind auch die Ansprechwahrscheinlichkeiten für Photoeffekt ε_{p_1} und ε_{p_2} und ebenso für

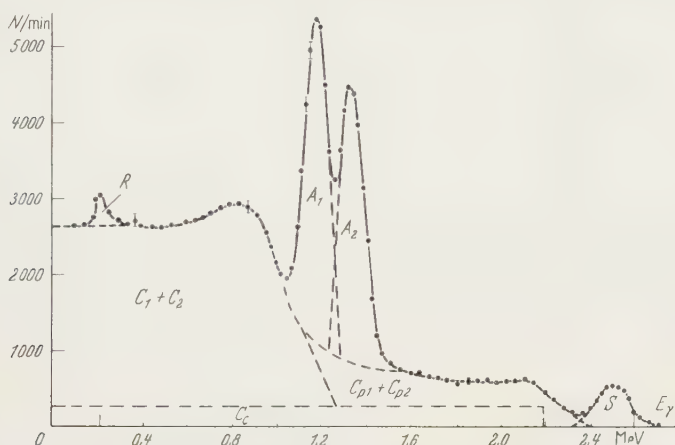


Fig. 2. Summenspektrum des ^{60}Co (ausgezogene Kurve). Schematische Aufteilung der Fläche gemäß den Nachweisprozessen (gestrichelte Kurven): A_1, A_2 Nachweis jeweils eines von beiden Quanten durch Photoeffekt, S gleichzeitiger Nachweis der Quanten durch Photoeffekt, C_1, C_2 Nachweis jeweils eines von beiden Quanten durch Compton-Effekt, C_{p1}, C_{p2} Nachweis des einen Quants durch Photoeffekt, des zweiten durch Compton-Effekt, und umgekehrt, C_c Absorption beider Quanten durch Compton-Effekt, R Rückstreulinie

Compton-Effekt ε_{c_1} und ε_{c_2} verschieden. Deshalb ist das Gleichungssystem, das sich entsprechend wie in Abschnitt 4 aufstellen läßt, etwas umfangreicher. Die Auflösung des Systems ist möglich, wenn man für die Compton-Ansprechwahrscheinlichkeiten die folgenden Beziehungen ansetzt: $\varepsilon_{c_1} = \varepsilon_c(1 + \lambda)$ und $\varepsilon_{c_2} = \varepsilon_c(1 - \lambda)$. Dabei ist ε_c der Mittelwert der Ansprechwahrscheinlichkeiten und 2λ die relative Abweichung der Absorptionskoeffizienten für Compton-Effekt.

Wenn sich die Compton-Absorptionskoeffizienten nur wenig voneinander unterscheiden, darf der gleiche Wert ε_c für die Compton-Absorption beider Quanten benutzt werden. Die Auflösung des dadurch vereinfachten Gleichungssystems liefert sogleich die Beziehungen:

$$\varepsilon_{p_1} = S \left\{ (A_2 + S)^2 + F \cdot S \cdot \frac{A_2 + S}{A_1 + S} \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon_{p_2} = S \left\{ (A_1 + S)^2 + F \cdot S \cdot \frac{A_1 + S}{A_2 + S} \right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Mit F wird im Summenspektrum die Fläche bezeichnet, die nach Abzug der Linien A_1 , A_2 , S und der Rückstreulinie R zurückbleibt. Die Auswertung liefert für den vorliegenden Lochkristall die Werte:

$$\varepsilon_p(1,17 \text{ MeV}) = (11,3 \pm 0,6) \%$$

$$\varepsilon_p(1,33 \text{ MeV}) = (10,1 \pm 0,6) \%$$

Die Ungenauigkeit, die durch die Vereinfachung $\varepsilon_c = \varepsilon_{c_1} = \varepsilon_{c_2}$ hier ins Ergebnis eingeht, beträgt etwa 1%. Da der durch die Ausmessung der Flächen bedingte Fehler etwa 6% beträgt, dürfen also die angegebenen Formeln im Rahmen der begrenzten Meßgenauigkeit zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeiten des Lochkristalls benutzt werden.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD für die Anregung zu dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die Mittel, die zur Durchführung der Arbeit bereitgestellt wurden.

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Spezifische Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 4,8 °K und 260 °K

Von

K.H. HELLWEGE, U. JOHNSEN und W. PFEFFER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. November 1958)

Die spezifischen Wärmen der beiden isomorphen Salze $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^1$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^1$ werden im Temperaturbereich zwischen 4,8 °K und 260 °K kalorimetrisch bestimmt. Ihre Differenz wird mit der aus spektroskopischen Daten berechneten spezifischen magnetischen Wärme² von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ verglichen. Aus den spezifischen Wärmen werden die spezifischen Entropien der beiden Salze berechnet.

§ 1. Einleitung

Die spezifische Wärme bei konstantem Volum c_V von nichtleitenden paramagnetischen Salzen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich aus der spezifischen Gitterwärme c_G und aus der spezifischen magnetischen Wärme c_{magn} . Diese sind definiert durch die Gleichungen

$$c_G = \frac{1}{m} \cdot \frac{dU_G}{dT} \quad \text{und} \quad c_{\text{magn}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dU_{\text{magn}}}{dT}. \quad (1)$$

Hierin ist U_G die innere Energie des Gitters, T die Temperatur und m die Masse des Salzes. U_{magn} setzt sich zusammen aus der Energie der Elektronenhülle der freien paramagnetischen Ionen, aus der Zusatzenergie infolge der Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen mit dem elektrischen Kristallfeld, aus der Wechselwirkungsenergie der paramagnetischen Ionen untereinander, und schließlich aus der Wechselwirkungsenergie des magnetischen Kernmoments mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle jedes paramagnetischen Ions.

¹ Der Wassergehalt ist nicht bekannt. Man findet z.B. im Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'ANS und LAX, 2. Auflage, die Formeln $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bei S. FREED [Phys. Rev. **38**, 2122 (1931)] findet man dagegen $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W.I. IWERONOWA und W.P. TARASSOWA [Nachr. Akad. Wiss. USSR., Phys. Ser. **15**, 164 (1954)] schreiben $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

² Dieser Ausdruck wird in Anlehnung an die Bezeichnungsweise vieler Autoren benutzt. Siehe z.B. GERSTEIN, B. C., u. Mitarb.: J. Chem. Phys. **27**, 394 (1957).

Bei $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist die Energie der freien paramagnetischen Ionen bei Temperaturen unter 300°K unabhängig von der Temperatur, weil die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem nächst höheren Zustand dann groß gegen kT ist. Die Wechselwirkungsenergie der paramagnetischen Ionen untereinander sollte bei $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ für $T > 4,8^\circ\text{K}$ ebenfalls unabhängig von der Temperatur sein, weil die paramagnetischen Ionen infolge des hohen Wassergehaltes einen großen Abstand voneinander haben und somit die Energie ihrer gegenseitigen Wechselwirkung klein gegen kT sein sollte*. Die spezifische magnetische Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird also verursacht durch die Kristallfeldaufspaltung und durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundterms. Letztere liefert im allgemeinen bei Temperaturen über $4,8^\circ\text{K}$ nur einen sehr kleinen Beitrag $c_{\text{Hyp}} = \text{const}/T^2$ zur spezifischen magnetischen Wärme.

Die spezifische magnetische Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kann man berechnen, wenn man die Energien W_i der Komponenten des durch Kristallfeld und Hyperfeinstruktur aufgespaltenen Grundterms von Pr^{3+} kennt; es ist

$$c_{\text{magn}} = R \cdot T \cdot \left(2 \frac{d}{dT} \ln Z + T \cdot \frac{d^2}{dT^2} \ln Z \right) \quad (2)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}.$$

Man kennt jedoch aus spektroskopischen Messungen³ nur die Energien der untersten Komponenten des im Kristallfeld aufgespaltenen Grundterms. Die höheren Komponenten können nicht ermittelt werden, weil bei den Temperaturen, bei denen diese Komponenten angeregt sind, die Linienbreite zu groß ist. Auch die Hyperfeinstruktur kann spektroskopisch nicht aufgelöst werden. Aus dem spektroskopischen Ergebnis kann daher nur der von der Kristallfeldaufspaltung herrührende Anteil an der spezifischen magnetischen Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ berechnet werden und zwar nur für Temperaturen unter 30°K , weil bei diesen Temperaturen die unbekannten höheren Komponenten noch nicht merklich zur spezifischen magnetischen Wärme beitragen.

Die spezifische magnetische Wärme kann man auch aus der spezifischen Wärme bei konstantem Volum nach der Gleichung

$$c_{\text{magn}} = c_V - c_G \quad (3)$$

* Dies wird durch die Messungen in § 5 bestätigt.

³ GROHMANN, HELLWEGE, HESS, KAHLE, nicht veröffentlicht. Ergebnis der Messungen siehe § 5 dieser Arbeit.

bestimmen, wenn man die spezifische Gitterwärme c_G kennt. Diese ist für $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ näherungsweise gleich der spezifischen Wärme des isomorphen* paramagnetischen Salzes $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, da sich beide Salze in ihren Gitterkonstanten⁴ und den Massen ihrer Ionen nur wenig unterscheiden, und das Lanthansalz wegen des Fehlens von 4f-Elektronen keine tiefliegenden Elektronenterme besitzt. Nach Gl. (3) gilt:

$$c_{\text{magn}} = (c_V)_{\text{Pr}} - (c_V)_{\text{La}} - [(c_G)_{\text{Pr}} - (c_G)_{\text{La}}] \quad (4)$$

mit

$$(c_{\text{magn}})_{\text{La}} = 0 \quad \text{und} \quad (c_{\text{magn}})_{\text{Pr}} = c_{\text{magn}}. \quad (4')$$

Der Klammerausdruck in Gl. (4) ist um so kleiner, je tiefer die Temperatur ist, da mit den spezifischen Gitterwärmen der beiden Salze auch ihre Differenz mit der Temperatur abnimmt. Für hinreichend tiefe Temperaturen kann der Klammerausdruck gegen c_{magn} vernachlässigt werden. Dann ist

$$c_{\text{magn}} = (c_V)_{\text{Pr}} - (c_V)_{\text{La}}. \quad (4'')$$

In der folgenden Arbeit werden die kalorimetrisch gemessenen spezifischen Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ angegeben. Ihre Differenz wird für Temperaturen zwischen 4,8 °K und 30 °K mit dem spektroskopisch ermittelten von der Kristallaufspaltung herrührenden Anteil der spezifischen magnetischen Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

§2. Herstellung der Substanzen und Nachprüfung der Isomorphie

Aus den Oxyden La_2O_3 und Pr_6O_{11} wurde durch Zugabe einer äquivalenten Menge 10%iger Salzsäure bei 100 °C eine Lösung von LaCl_3 bzw. PrCl_3 hergestellt. Beide Lösungen wurden bis zur Sättigung eingedampft und mit einigen $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - bzw. $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen eingepft. Die eingepften Lösungen wurden in einem mit einer Wasserstrahlpumpe evakuierten Exsikkator mit CaCl_2 getrocknet. Die so erhaltenen Salze wurden pulverisiert und nochmals mit CaCl_2 nachgetrocknet.

Die Isomorphie der beiden Salze wurde nachgeprüft durch Vergleich des Absorptionsspektrums eines Mischkristalls aus 90% $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 10% $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit dem Absorptionsspektrum von reinem $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die Spektren wurden mit der in früheren Arbeiten⁵ beschriebenen Anordnung aufgenommen. Es ergab sich für beide Kristalle das gleiche

* Die Isomorphie der beiden Salze wurde nachgeprüft, siehe §2 dieser Arbeit.

⁴ IWERONOWA, W.I., u. W.P. TARASSOWA: Nachr. Akad. Wiss. USSR., Phys. Ser. **15**, 164 (1951).

⁵ Zum Beispiel: HELLWEGE, K.H., U. JOHNSEN, H.G. KAHLE u. G. SCHAAK: Z. Physik **148**, 112 (1957).

Spektrum, abgesehen von kleinen Verschiebungen der Linien, hervorgerufen durch die Verschiedenheit der Gitterkonstanten der beiden Kristalle. Hieraus folgt, daß sich das Pr^{3+} im $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wie in dem Mischkristall im gleichen Kristallfeld befindet. Unter der Voraussetzung, daß das $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Gitter durch den Einbau geringer Mengen von Pr^{3+} nicht in das $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Gitter umklappt, sind somit $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ isomorph.

§ 3. Apparatur

Da die spezifische magnetische Wärme bei höheren Temperaturen in der Größenordnung von 1% der spezifischen Gitterwärme liegt, mußten die spezifischen Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ auf mindestens 1⁰/₁₀₀ genau gemessen werden, wenn der Fehler der Differenz kleiner als 10% sein sollte. Diese Genauigkeit läßt sich mit einem adiabaten Kalorimeter üblicher Bauart erreichen. Das verwendete Kalorimeter faßt etwa 40 cm³ der pulverförmigen Substanzen. Die Temperatur des adiabaten Schirms wird automatisch geregelt. Zur Temperaturmessung dienen ein Pt-Widerstandsthermometer und ein Kohlewiderstandsthermometer. Die Thermometerwiderstände und die elektrisch dem Kalorimeter zugeführte Heizleistung werden durch Strom- und Spannungsmessung mit Hilfe eines thermokraftfreien Diesselhorst-Kompensators ermittelt.

§ 4. Meßergebnisse

In einer ersten Messung wurde die Wärmekapazität K_{Pr} des mit $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gefüllten Kalorimeters und die Wärmekapazität K_{La} des mit der gleichen Menge m (gemessen in Mol) $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gefüllten Kalorimeters bestimmt, und daraus die Differenz der spezifischen Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nach der Beziehung

$$c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}} = \frac{1}{m} (K_{\text{Pr}} - K_{\text{La}})$$

berechnet. Die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters wurde beim Substanzwechsel nicht verändert. Fig. 1 und Fig. 2 zeigen die so ermittelte Differenz $c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die \bigcirc sind Meßpunkte. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist im Rahmen der Meßgenauigkeit

$$c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}} = (c_V)_{\text{Pr}} - (c_V)_{\text{La}},$$

so daß wegen Gl. (4'') für hinreichend tiefe Temperaturen

$$c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}} = c_{\text{magn}} \quad (4''')$$

gilt.

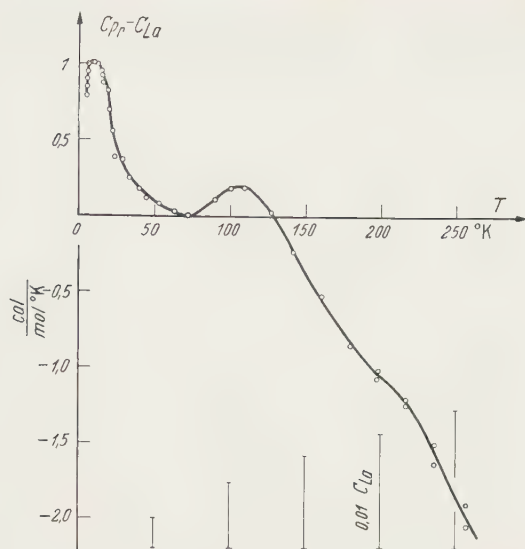


Fig. 1. Differenz der spezifischen Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die Marken am unteren Rand haben eine Länge von 1% der spezifischen Wärme von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

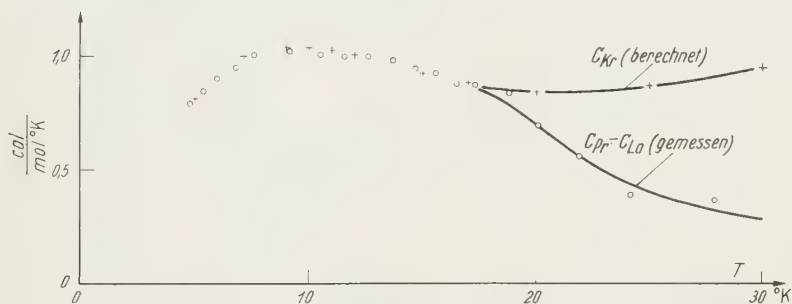


Fig. 2. o = Gemessene Differenz der spezifischen Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. + = Aus der Kristallfeldaufspaltung des Grundterms berechnete spezifische magnetische Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

In einer zweiten Messung wurde die spezifische Wärme von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Tabelle 1 sowie die ausgezogenen Kurven in

Tabelle 1

T [°K]	c_{La} $\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right]$	T [°K]	c_{La} $\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right]$	T [°K]	c_{La} $\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right]$
5,0	0,102	34,2	11,30	121,8	52,8
6,0	0,163	40,6	14,94	133,0	56,9
9,2	0,473	49,9	20,14	148,0	61,8
12,8	1,11	61,0	26,4	166,7	67,7
15,6	1,93	70,6	31,3	188,4	74,2
20,5	3,83	93,9	41,9	223,0	84,0
22,1	4,60	103,0	45,7	244,1	89,5
25,8	6,63	112,9	49,2	262,0	94,1

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen c_{La} in Abhängigkeit von der Temperatur. Die \circ sind Meßpunkte.

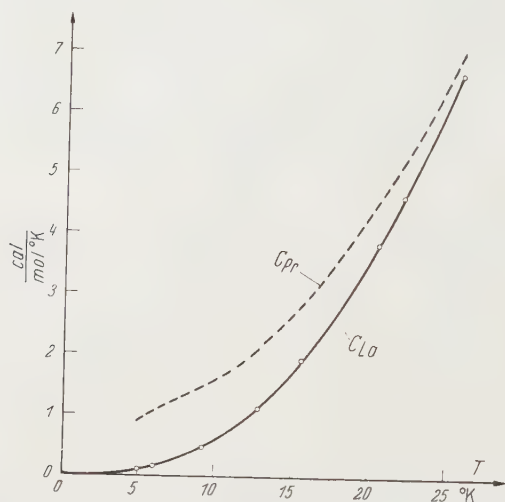


Fig. 3. Spezifische Wärmen von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

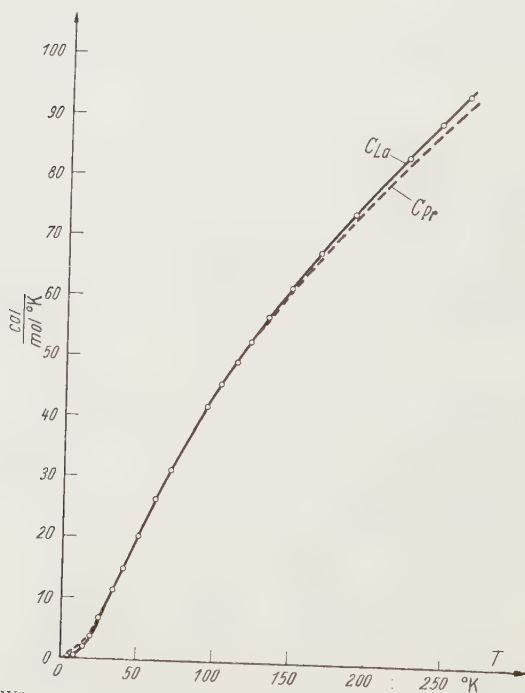


Fig. 4. Spezifische Wärmen von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Für $20^\circ\text{K} < T < 140^\circ\text{K}$ fallen die beiden Kurven innerhalb der Strichstärke zusammen

§ 5. Auswertung der Meßergebnisse und Vergleich mit den spektroskopischen Messungen

Aus den Meßwerten $c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}}$ und c_{La} wurde c_{Pr} berechnet und in Fig. 3 und Fig. 4 graphisch dargestellt (gestrichelte Kurven).

Die sich aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nach der Gleichung

$$S_{\text{La}}(T) = \int_0^T \frac{c_{\text{La}}(T)}{T} dT \quad (5)$$

ergebende spezifische Entropie S_{La} von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigen Tabelle 2 und Fig. 5 (ausgezogene Kurve). Bei der Auswertung des Integrals wurde $c_{\text{La}}(T)$ für $T < 5^\circ\text{K}$ proportional T^3 extrapoliert.

Tabelle 2

T [$^\circ\text{K}$]	$S_{\text{La}}(T)$ [$\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$]	$S_{\text{Pr}}(T) - S_{\text{Pr}}(5^\circ\text{K})$ [$\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$]
5	0,034	0
6	0,058	0,180
8	0,127	0,536
10	0,228	0,864
12	0,366	1,186
16	0,777	1,874
20	1,393	2,677
25	2,458	3,861
30	3,82	5,29
35	5,41	6,92
40	7,16	8,70
45	9,04	10,60
50	11,02	12,59
60	15,21	16,80
70	19,57	21,16
80	24,02	25,61
90	28,5	30,1
100	33,0	34,6
110	37,4	39,0
120	41,8	43,4
140	50,4	52,0
160	58,7	60,3
180	66,9	68,4
200	74,8	76,2
220	82,4	83,7
240	89,9	91,1
260	97,2	98,2

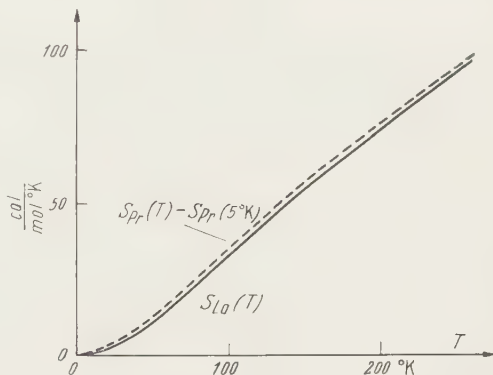


Fig. 5. Spezifische Entropie $S_{\text{La}}(T)$ von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $S_{\text{Pr}}(T) - S_{\text{Pr}}(5^\circ\text{K})$ von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurde die Entropiedifferenz

$$S_{\text{Pr}}(T) - S_{\text{Pr}}(5^\circ\text{K}) = \int_{5^\circ\text{K}}^T \frac{c_{\text{Pr}}(T)}{T} dT \quad (5')$$

berechnet und in Tabelle 2 und Fig. 5 (gestrichelte Kurve) dargestellt.

Spektroskopisch wurden von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ die Energien W_i der sieben untersten von insgesamt neun Grundtermkomponenten gemessen.

Man erhält $W_1/k = 0$ Grad;

$$W_2/k = 15,5 \text{ Grad}; \quad W_3/k = 42,5 \text{ Grad};$$

$$W_4/k = 133,5 \text{ Grad}; \quad W_5/k = 145,0 \text{ Grad};$$

$$W_6/k = 158,5 \text{ Grad}; \quad W_7/k = 239,0 \text{ Grad},$$

wenn k die Boltzmann-Konstante ist, und wenn man der tiefsten Grundtermkomponente willkürlich die Energie Null zuordnet. Aus diesen Werten wurde nach Gl. (2) der von der Kristallfeldaufspaltung herührende Anteil $c_{\text{Kr}}(T)$ der spezifischen magnetischen Wärme für $4,8^\circ\text{K} < T < 30^\circ\text{K}$ berechnet und in Fig. 2 graphisch dargestellt (die berechneten Punkte sind mit einem + bezeichnet).

Bei Temperaturen zwischen $4,8$ und 18°K stimmt $c_{\text{Kr}}(T)$ mit der gemessenen Differenz der spezifischen Wärmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Bei diesen Temperaturen ist also

$$c_{\text{Pr}}(T) - c_{\text{La}}(T) = c_{\text{magn}}(T) = c_{\text{Kr}}(T),$$

d.h. die Hyperfeinstruktur und die gegenseitige Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen liefern bei $T > 4,8^\circ\text{K}$ keinen merklichen Beitrag zur spezifischen magnetischen Wärme.

Bei $18^\circ\text{K} < T < 30^\circ\text{K}$ nimmt die Differenz zwischen berechneten Werten $c_{\text{Kr}}(T)$ und gemessenen Werten $c_{\text{Pr}}(T) - c_{\text{La}}(T)$ mit wachsender Temperatur monoton zu. Dies läßt sich nach Gl. (4) durch ein Anwachsen der Differenz der spezifischen Gitterwärmen der beiden Salze mit der Temperatur erklären. Danach ist die spezifische Gitterwärme von $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ größer als die von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (bei 30°K um etwa 7% von c_{La}), was auch aus der Tatsache folgt, daß die gemessenen Werte $c_{\text{Pr}} - c_{\text{La}}$ bei $T > 130^\circ\text{K}$ negativ werden.

Da man die Differenz der spezifischen Gitterwärmen bei $T > 30^\circ\text{K}$ nicht kennt, ist es nicht möglich, aus den Messungen die spezifische magnetische Wärme für $T > 30^\circ\text{K}$ zu ermitteln und daraus etwa die Energien W_8 und W_9 der restlichen Grundtermkomponenten zu bestimmen, deren Messung spektroskopisch nicht möglich ist. Es liegt jedoch der Gedanke nahe, aus der Lage des zweiten Maximums der Meßkurve in Fig. 1 eine Aussage über W_8 und W_9 machen zu können, indem man etwa annimmt, die Differenz der spezifischen Gitterwärmen der beiden Salze sei eine monotone Funktion der Temperatur, so daß das Maximum der Meßkurve nur vernachlässigbar wenig gegenüber dem Maximum der spezifischen magnetischen Wärme nach tieferen Temperaturen hin verschoben ist. Deshalb wurde versuchsweise W_8 und W_9 systematisch variiert, und jeweils aus W_1, \dots, W_9 die spezifische magnetische Wärme

$c_{\text{magn}}(T)$ nach Gl. (2) berechnet in der Hoffnung, daß für bestimmte Wertepaare W_8, W_9 die berechneten $c_{\text{magn}}(T)$ -Kurven ein Maximum haben, das in seiner Lage mit dem zweiten Maximum der Meßkurve zusammenfällt. Es stellte sich jedoch heraus, daß alle berechneten $c_{\text{magn}}(T)$ -Kurven ein Maximum zwischen 45 und 60 °K haben, während das Maximum der Meßkurve bei etwa 105 °K liegt. Hieraus folgt, daß die Differenz der spezifischen Gitterwärmen der beiden Salze keine monotone Funktion der Temperatur ist. Die Lage des zweiten Maximums der Meßkurve kann somit nicht ausgewertet werden.

Wir danken Fräulein Dr. H. LÄMMERMANN für ihre spektroskopische Hilfe, sowie Herrn G. WEBER für die Herstellung und gasthermometrische Eichung des Platin-Widerstandsthermometers.

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

Eine Bemerkung zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Wasserstoffatom

Von

K. HELMERS

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

In this paper, the magnetic hyperfine structure of the hydrogen ground state is derived from non-relativistic quantum mechanics and is thus shown to be not an essentially relativistic effect as it might appear from previous derivations.

Durch die Wirkung des Protonenspins spaltet das Grundniveau des H-Atoms auf. Zur Berechnung dieses Effektes wird stets die Dirac-Gleichung verwendet, mit dem unten in Gl. (10) angegebenen Ergebnis. In der Literatur (z.B. ¹⁻³) herrscht nämlich allgemein die Auffassung, daß im vorliegenden Falle eines Elektrons mit Bahndrehimpuls $l=0$ die unrelativistische Näherung (Pauli-Gleichung) wegen Divergenzschwierigkeiten nicht anwendbar sei. Es läßt sich aber zeigen, daß man auch für $l=0$ mit der Pauli-Gleichung rechnen darf.

Wie üblich führen wir den Protonenspin als kleine Störung ein und haben als Störungsenergie in der Pauli-Gleichung:

$$W = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}_p)^2 - \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \vec{\mu}_e \cdot \text{rot } \vec{A}_p. \quad (1)$$

Hier ist m die Ruhmasse, $-e$ die Ladung, \vec{p} der kanonische Impuls, $\vec{\mu}_e$ das magnetische Moment des Elektrons. \hbar und c setzen wir gleich 1. \vec{A}_p ist das Vektorpotential des magnetischen Feldes, das vom magnetischen Moment $\vec{\mu}_p$ des Protons erzeugt wird. Zur Vermeidung von Singularitäten stellen wir uns das *Proton zunächst als eine endlich ausgedehnte Verteilung* von Ladungen und Strömen vor. Bei Vernachlässigung quadratischer Terme in \vec{A}_p geht die Störungsenergie (1) über in

$$W = \frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A}_p + \vec{A}_p \cdot \vec{p}) - \vec{\mu}_e \cdot \text{rot } \vec{A}_p. \quad (2)$$

Ohne diese Störung ist das Grundniveau vierfach entartet wegen der verschiedenen möglichen Spineinstellungen von Elektron und Proton. Als gute Näherung für die Ortsabhängigkeit der vier Zustände wählen wir die normierte Schrödingersche 1s-Funktion

$$u(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (a_0 = \text{Bohrscher Radius}). \quad (3)$$

¹ BREIT, G.: Phys. Rev. **37**, 51 (1931).

² FERMI, E.: Z. Physik **60**, 320 (1930).

³ KELLY, F.M.: In Handbuch der Physik, Bd. 38/1, S. 59ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

r ist der Betrag des Verbindungsvektors \vec{r} vom Proton zum Elektron. Die normierten Spineigenfunktionen des Elektrons seien $\alpha(e)$ für Aufwärts-, $\beta(e)$ für Abwärtsspin, entsprechend $\alpha(p)$, $\beta(p)$ beim Proton. Dann können wir als Basis der 4-dimensionalen Zustandsmannigfaltigkeit z.B. die folgende nehmen:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= u(r) \alpha(e) \alpha(p), & \psi_2 &= u(r) \alpha(e) \beta(p), \\ \psi_3 &= u(r) \beta(e) \alpha(p), & \psi_4 &= u(r) \beta(e) \beta(p). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Für die Störungsrechnung müssen wir die 4-reihige Matrix \bar{W} von W bezüglich der durch (4) aufgespannten Zustandsmannigfaltigkeit bilden. Wegen des gemeinsamen Faktors $u(r)$ in (4) ergibt sich in Operator-schreibweise einfach ($d\tau$ = Volumenelement im \vec{r} -Raum):

$$\left. \begin{aligned} \bar{W} &= \int u(r) W u(r) d\tau \\ &= \frac{e}{2m} \int u \vec{p} \cdot \vec{A}_p u d\tau + \frac{e}{2m} \int u \vec{A}_p \cdot \vec{p} u d\tau - \vec{\mu}_e \cdot \int u^2 \text{rot} \vec{A}_p d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Nach partieller Integration im ersten und dritten Term, wobei die Randglieder im Unendlichen verschwinden, folgt

$$\left. \begin{aligned} \bar{W} &= -\frac{e}{2m} \int (\vec{p} u) \cdot (\vec{A}_p u) d\tau + \frac{e}{2m} \int (\vec{A}_p u) \cdot (\vec{p} u) d\tau - \\ &\quad - \vec{\mu}_e \cdot \int \vec{A}_p \times \text{grad} u^2 d\tau \\ &= -\vec{\mu}_e \cdot \int \vec{A}_p \times \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial u^2}{\partial r} d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

da sich die beiden ersten Terme wegheben.

Nunmehr dürfen wir den *Grenzübergang zum punktförmigen Proton* machen, also in (6)

$$\vec{A}_p = r^{-3} \vec{\mu}_p \times \vec{r} \quad (7)$$

setzen, da auch in diesem Grenzfall ein sinnvoller Ausdruck entsteht. Wir erhalten

$$\left. \begin{aligned} \bar{W} &= \int [-(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{\mu}_p \cdot \vec{r}) + r^2 \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p] r^{-4} \frac{\partial u^2}{\partial r} d\tau \\ &= \frac{2}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p \int r^{-2} \frac{\partial u^2}{\partial r} d\tau = -\frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p [u(0)]^2 = -\frac{8}{3a_0^3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Führen wir die Spinvektoren \vec{s}_e , \vec{s}_p ein mittels

$$\vec{\mu}_e = -2|\vec{\mu}_e| \vec{s}_e, \quad \vec{\mu}_p = 2|\vec{\mu}_p| \vec{s}_p, \quad (9)$$

so ergibt sich der übliche Ausdruck¹⁻³:

$$\bar{W} = \frac{32}{3} \frac{|\vec{\mu}_e| |\vec{\mu}_p|}{a_0^3} \vec{s}_e \cdot \vec{s}_p, \quad (10)$$

was zu beweisen war.

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. II

Von

ERNST SCHMUTZER

(Eingegangen am 11. Dezember 1958)

In Ergänzung und Fortsetzung der Gedanken einer früheren Arbeit¹ werden hier insbesondere drei Problemkreise kurz behandelt: 1. Physikalische Auswertung der mathematischen Theorie, 2. Skalares Materiefeld, 3. Feld einer Punktmasse und kosmologisches Weltmodell.

§ 1. Physikalische Auswertung der verallgemeinerten projektiven Relativitätstheorie

Abgesehen vom vektoriellen mathematisch-geometrischen Apparat, der in projizierter 4-dimensionaler Form in vielen Punkten auf die formalen Resultate von JORDAN führte, wurden in jener Arbeit¹ in einer Reihe von physikalischen Fragen andere Positionen bezogen, die hier noch weiter ausgebaut werden sollen. Aus Raumgründen legen wir nur das gedankliche physikalische Gerüst dar, da die Zwischenrechnungen außerordentlich umfangreich sind*. Im wesentlichen verwenden wir hier dieselbe Symbolik wie in I.

Als allgemeine Feldgleichungen der Theorie fungieren die Gln. (I, 42) und (I, 34, zweite Zeile), aus welchen der Erhaltungssatz (I, 43, zweite Formel) folgt. Da man den 5-dimensionalen Gleichungen ihren physikalischen Inhalt nicht unmittelbar ansehen kann, führt man sie durch Flächen- und Radialprojektion in 4-dimensionale Gleichungen über (ein eleganter vektorieller Projektionsapparat wurde in der zitierten Arbeit¹ veröffentlicht). Die projizierten Feldgleichungen sind die Beziehungen (I, 45), (I, 46), (I, 47), während die projizierten Erhaltungssätze lauten:

$$T^j{}_{||i} = \frac{1}{S^2} T^k X^j{}_k + \frac{L}{S^3} S^{||j} - \frac{T^{ij}}{S} S_{||i}, \quad (1)$$

$$T^i{}_{||i} + \frac{T^i S_{||i}}{S} = 0. \quad (2)$$

* Ausführlich in Habil.-Schrift, Jena 1958, und Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena 1958, H. 6, naturw. Reihe.

¹ SCHMUTZER, E.: Z. Physik 149, 329 (1957) (zitiert als I).

All diese Relationen sind bisher rein mathematischer Art. Die physikalische Identifizierung wird erreicht durch die folgende Kennzeichnung:

$$\kappa = \frac{6\pi\gamma}{c^4} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(kosmische Gravitationskonstante}^* \\ \text{ist eine tatsächliche Konstante),} \end{array} \right\} \quad (3)$$

$$H_{rs} = \frac{C}{S^2} X_{rs} \quad \text{(elektromagnetischer Feldtensor),} \quad (4)$$

$$F_{rs} = \frac{J^3}{2\kappa J_0} H_{rs} \quad \text{(elektromagnetischer Erregungstensor),} \quad (5)$$

$$J = S/C \quad \left. \begin{array}{l} \text{(neues } J\text{-Feld, von der Dimension eines reziproken} \\ \text{Potentials, steht im Zusammenhang mit den} \\ \text{dielektrisch-permeablen Eigenschaften des Raumes),} \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$j^m = -\frac{cJ}{CJ_0} T^m = \varrho \frac{dx^m}{d\tau} \quad \text{(elektrische Stromdichte),} \quad (7)$$

$$K = L/S^2, \quad T = T_\mu^\mu \quad \text{(Abkürzungen).} \quad (8)$$

$$\Theta_{nm} = \frac{J}{J_0} T_{nm} \quad \text{(physikalischer Energietensor der } T\text{-Materie),}$$

$$\mu = \frac{J}{J_0} \mu_0, \text{ bzw. } \varrho = \frac{J}{J_0} \varrho_0 \quad \text{(physikalische Massen- bzw. Ladungsdichte),}$$

$$J_0 = J(\infty) \quad \text{(Einstein-Maxwellscher Grenzfall).}$$

In physikalischer Schreibweise lauten dann die Feld- und Erhaltungsgleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{J}{J_0} \left(\bar{G}_{mn} - \frac{g_{nm}}{2} \bar{G} \right) = \kappa \Theta_{nm} + \kappa \left\{ H_n^i F_{im} + \frac{g_{nm}}{4} H_{ij} F^{ij} \right\} + \\ + \kappa \left\{ -\frac{1}{\kappa J_0} (J_{|m||n} - g_{mn} J^{|i|}_{|i|}) \right\} \quad \text{(Einstein-Gleichung),} \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$F^{mj}_{||j} = \frac{j^m}{c} \quad \text{(1. Maxwell-System),} \quad (10)$$

$$H_{[rs|m]} = 0 \quad \text{(2. Maxwell-System),} \quad (11)$$

$$J^{|i|}_{||i} = \frac{\kappa J_0}{2} H_{ij} F^{ij} + \kappa K J - \frac{\kappa}{3} T J \quad (J\text{-Feld-Gleichung),} \quad (12)$$

$$\Theta^{ij}_{||i} = -j^k H^j_k \frac{1}{c} + \frac{K}{J_0} J^{|j|} \quad \text{(Energie-Impuls-Satz),} \quad (13)$$

$$j^i_{||i} = 0 \quad \text{(Kontinuitätsgleichung).} \quad (14)$$

* Diese Neubestimmung folgt aus den vorgeschlagenen Feldgleichungen durch Vergleich mit der Newtonschen Theorie.

Früher¹ haben wir S mit dem Weltradius in Zusammenhang gebracht. Sichtet man die verschiedenen Deutungsversuche²⁻⁴, so erkennt man die Problematik einer Deutung überhaupt. Deshalb sehen wir das J -Feld als einen von der projektiven Relativitätstheorie vorausgesagten neuen physikalischen Erscheinungskomplex an, solange keine andere überzeugendere Deutung gefunden werden kann. Wir verzichten also auf eine Zurückführung auf bekannte Erscheinungen. Da für den Spezialfall $J = \text{const}$ die Feldgleichungen im Allgemeinfall nicht sinnvoll sind, andererseits die Einstein-Maxwell-Theorie strukturell wiedergegeben wird, so müßte damit erwartet werden, daß diesem neuen Erscheinungskomplex eine Realität zukommt, sofern die projektive Relativitätstheorie nicht als ganzes zu verwerfen ist. Den gravitierend wirkenden Energietensor des J -Feldes liest man aus Gl. (9) ab.

Das Bogendifferential des 4-dimensionalen Raumes (jetzt mit $d\sigma$ bezeichnet) und des 5-dimensionalen Raumes (jetzt mit ds bezeichnet) verknüpfen wir früher¹ in der Gestalt (I, 51, erste Gleichung). Daraus resultierte dann die schwer zu deutende Gl. (73). Diese Schwierigkeit der Theorie kann vermieden werden durch die zwangsläufig folgende Beziehung:

$$(ds)^2 = (d\sigma)^2 + \frac{\beta^2}{S^2} (ds)^2, \quad (15)$$

also

$$\frac{d\sigma}{ds} = \pm \sqrt{1 - \frac{\beta^2}{S^2}}. \quad (16)$$

Die früheren Überlegungen bleiben im wesentlichen erhalten, nur daß statt $\sqrt{1 + S^2}$ der Ausdruck $\sqrt{1 - \beta^2/S^2}$ zu stehen kommt.

Mit der physikalischen Identifizierung:

$$\beta = \frac{eC}{\dot{m}_0 c^2 i} \quad (e \text{ elektrische Ladung}) \quad (17)$$

entsteht dann aus der Gleichung der Geodätischen (I, 52) das Bewegungsgesetz eines geladenen Massenpunktes:

$$\left(m \frac{dx^i}{dt}\right)_{||i} \frac{dx^i}{dt} = \pm \frac{e}{c} H^i_l \frac{dx^l}{dt} + \frac{e^2}{mc^2} \frac{J^i_j}{J^3}, \quad (18)$$

mit einem in der Ladung quadratischen Kraftglied zufolge des J -Feldes. Für die Veränderlichkeit der Masse im J -Feld bei einer Geschwindig-

² JORDAN, P.: *Schwerkraft und Weltall*. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955.

³ LICHNEROWICZ, A.: *Theories relativ. de la grav. et de l'électromagn.* Paris 1953.

⁴ RUMER, J. B.: *Untersuchungen über die 5-Optik*. Moskau 1956.

keit v resultiert daraus:

$$m = m_0^5 \left/ \frac{1 + e^2 m_0^2 c^4 J^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right. = \frac{m_0^4}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (19)$$

Eine Ladung tragende Masse ist also im J -Feld veränderlich. Aus (18) läßt sich direkt beweisen:

$$\beta = \text{const.} \quad (20)$$

Abgesehen von konstanten Faktoren bedeutet dies also die Konstanz der spezifischen Ladung. Konkretisiert man die phänomenologische Materieform durch den Ansatz:

$$T^{\mu\nu} = \mu_0^5 \frac{dX^\mu}{ds} \frac{dX^\nu}{ds} c^2 - p g^{\mu\nu}, \quad (21)$$

wobei p den inneren Druck bedeutet, so ergibt sich für die Umrechnungsbeziehung von 4-dimensionaler und 5-dimensionaler Massendichte die Gleichung:

$$\mu_0 = \mu_0^5 \left(1 - \frac{\beta^2}{S^2} \right). \quad (22)$$

Für die elektrische Ruhladungsdichte findet man:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } Q_0 = \frac{1}{C c} T^m \frac{dx_m}{d\tau} = \pm \frac{i\beta}{C} \mu_0^5 c^2 \sqrt{1 - \frac{\beta^2}{S^2}} \\ \text{und daraus} \\ \text{b) } \frac{\beta}{S} = \pm \sqrt{1 - \frac{\mu_0^2 c^4 J^2}{Q_0^2}} \end{array} \right\} \quad (23)$$

Die beiden Erhaltungssätze gehen dann über in:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_0^4 \left(\frac{dx^j}{d\tau} \right)_{||i} \frac{dx^i}{d\tau} = \pm \frac{Q_0}{c} H^j_k \frac{dx^k}{d\tau} - p^{ij} + \frac{Q_0^2}{\mu_0 c^2} \frac{J^{ij}}{J^3} + \\ + \frac{1}{J^3} \frac{dJ}{d\tau} \frac{dx^j}{d\tau} \frac{Q_0^2}{\mu_0 c^4} - \frac{1}{c^2} \frac{dp}{d\tau} \frac{dx^j}{d\tau}, \end{array} \right\} \quad (24)$$

$$\left(Q \frac{dx^k}{d\tau} \right)_{||k} = 0. \quad (25)$$

Die erste von beiden Gleichungen kann man als Verallgemeinerung der Eulerschen Bewegungsgleichung der Kontinua ansehen. Durch Kombination von (24) und (25) resultiert folgende interessante Gleichung zwischen Druckänderung und Änderung der spezifischen Ladung eines Mediums:

$$dp = -\mu_0^5 c^2 d \ln \beta. \quad (26)$$

Der Grenzübergang zur geladenen Punktmasse ergibt aus (24) gerade die den Geodätischen entsprechende Bewegungsgleichung (18) in Analogie zur allgemeinen Relativitätstheorie.

§ 2. Skalares Materiefeld

Dieses werde beschrieben durch die Invariante ψ , die wir auch, obwohl sie im Komplexen gegeben ist, der Projektorbedingung unterwerfen:

$$\psi|_v X^v = 0. \quad (27)$$

Als Lagrange-Funktion wählen wir in Verallgemeinerung des 4-dimensionalen Ausdrucks:

$$A^v = \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_0} \left\{ (\psi|_\lambda^* + \alpha_0 A_\lambda \psi^*) (\psi|^\lambda - \alpha_0 A^\lambda \psi) + \frac{\tilde{m}_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi^* \psi \right\}, \quad (28)$$

wobei $\alpha_0 = \frac{ie}{\hbar c}$ ist und A_λ ein vorläufig beliebiger Projektor sei. Die Feldgleichung:

$$\psi|^\lambda_{||\lambda} - \alpha_0 A^\lambda_{||\lambda} \psi - 2\alpha_0 A^\lambda \psi|_\lambda + \alpha_0^2 A_\lambda A^\lambda \psi - \frac{\tilde{m}_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (29)$$

lautet dann in projizierter Form, wenn man $\gamma = A_\mu X^\mu$, $A_i = g_i^\mu A_\mu$ setzt:

$$\left. \begin{aligned} \psi^i_{||i} - \alpha_0 A^i_{||i} \psi - 2\alpha_0 A^i \psi|_i + \alpha_0^2 A_i A^i \psi + \\ + \frac{\alpha_0^2 \gamma^2}{S^2} \psi + \frac{S_i}{S} (\psi^i - \alpha_0 A^i \psi) - \frac{\tilde{m}_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Für den zugehörigen symmetrischen Energietensor findet man:

$$\left. \begin{aligned} T_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_0} \left[(\psi|_\mu^* + \alpha_0 A_\mu \psi^*) (\psi|_\nu - \alpha_0 A_\nu \psi) + \right. \\ \left. + (\psi|_\nu^* + \alpha_0 A_\nu \psi^*) (\psi|_\mu - \alpha_0 A_\mu \psi) - \right. \\ \left. - g_{\mu\nu} \left\{ (\psi|_\lambda^* + \alpha_0 A_\lambda \psi^*) (\psi|^\lambda - \alpha_0 A^\lambda \psi) + \frac{\tilde{m}_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi^* \psi \right\} \right], \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

woraus die zugeordneten projizierten Ausdrücke folgen, unter anderem auch:

$$T^i = -\frac{\alpha_0 \gamma \hbar^2}{2\tilde{m}_0} (\psi^* \psi|^{||i} - \psi^{*||i} \psi - 2\alpha_0 A^i \psi^* \psi). \quad (32)$$

Durch Einsetzen in (14) resultiert:

$$\gamma = A_\mu X^\mu = \text{const.} \quad (33)$$

Korrespondenzmäßig läßt sich nun die obige Feldgleichung in die zugehörige Hamilton-Jakobi-Gleichung:

$$\left(W|^{||i} - \frac{e}{c} A^i \right) \left(W|_i - \frac{e}{c} A_i \right) + \tilde{m}_0^2 c^2 = 0 \quad (34)$$

überführen, aus der mit Hilfe der Charakteristikenmethode wieder die Bewegungsgleichung (18) folgt, wenn man identifiziert: $C = \gamma$.

§ 3. Feld einer Punktmasse und kosmologisches Weltmodell

Spezialisiert man die Feldgleichungen für den Fall einer Punktmasse und macht man den Schwarzschildschen Ansatz:

$$d\sigma^2 = e^{\mu(r)} dr^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta d\varphi^2) + e^{\nu(r)} dx_4^2, \quad (35)$$

so gelangt man zu dem Gleichungssystem:

$$\nu^{||} + \frac{\nu^2}{2} - \frac{\nu' \mu'}{2} - \frac{2\mu'}{r} + \frac{2S^{||}}{S} - \frac{S' \mu'}{S} = 0, \quad (36)$$

$$\nu' - \mu' + \frac{2}{r} - \frac{2e^{\mu}}{r} + \frac{2S'}{S} = 0, \quad (37)$$

$$\nu^{||} + \frac{\nu^2}{2} - \frac{\nu' \mu'}{2} + \frac{2\nu}{r} + \frac{S' \nu}{S} = 0, \quad (38)$$

$$S^{||} + \frac{2S'}{r} + \frac{S'(\nu' - \mu')}{2} = 0. \quad (39)$$

(Striche bedeuten Ableitungen nach r). Formal können wir durch die Zuordnung: $S \rightarrow \kappa, \nu \rightarrow \nu, \mu \rightarrow \lambda, \zeta = 0$ dieses System mit dem Heckmannschen System zur Deckung bringen. Physikalisch decken sich beide Systeme insofern nicht, als $S \sim \sqrt{\kappa}$ ist. Nach HECKMANN-JORDAN-FRICKE⁵ lauten die Lösungen:

$$\left. \begin{aligned} e^{\mu} &= 4h^2 / [(\frac{1}{2} + h) e^{Bh\nu} - (\frac{1}{2} - h) e^{-Bh\nu}]^2, \\ r &= \bar{r} e^{-\frac{B}{2}\nu} / (e^{-Bh\nu} - e^{Bh\nu}), \quad S = S_{\infty} e^{\beta_0 \nu} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

(vgl. dortige Bezeichnungen). Bei Verwendung der Beziehungen:

$$r^2 \frac{d\varphi}{d\tau} = h_0, \quad \frac{dt}{d\tau} = C_0 e^{-\nu}, \quad u = \frac{1}{r} \quad (41)$$

lautet die Bewegungsgleichung für eine Probemasse in diesem Feld:

$$\frac{d^2 u}{d\varphi^2} + u e^{-\mu} + \frac{\mu'}{2} e^{-\mu} - \left(\frac{C_0}{h_0} \right)^2 \frac{e^{-(\nu+\mu)}}{2u^2} (\nu' + \mu') + \frac{c^2}{2h_0^2 u^2} e^{-\mu} \mu' = 0. \quad (42)$$

Wenden wir die obigen Feldgleichungen auf ein Weltmodell vom Einsteinschen Typ mit räumlich homogener Massenverteilung und der Einsteinschen Weltmetrik:

$$d\sigma^2 = \varrho^2 [d\Theta^2 + \sin^2 \Theta (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta d\varphi^2)] - dT^2 \quad (43)$$

⁵ HECKMANN, O., P. JORDAN u. W. FRICKE: Astrophys. Z. **28**, 113 (1951).

an, so findet man im Falle $\dot{p}=0$, also $\beta = \frac{S_0}{\dot{z}} = \text{const}$ das Gleichungssystem (Punkt bedeutet Ableitung nach T):

$$\ddot{\mu}_0 c^2 = A/\varrho^3 S_0 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}, \quad (44)$$

$$\frac{\ddot{\varrho}}{\varrho} + \frac{2\dot{\varrho}^2}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho^2} + \frac{\dot{S}\dot{\varrho}}{S\varrho} - \frac{\kappa A}{3\varrho^3 S_0 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} = 0, \quad (45)$$

$$\frac{\ddot{z}}{\varrho} + \frac{1}{3} \frac{\ddot{S}}{S} + \frac{2\kappa A}{9\varrho^3 S_0 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} + \frac{\kappa A S_0}{3\varrho^3 S^2 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} = 0, \quad (46)$$

$$\frac{\ddot{S}}{S} + \frac{3\dot{S}\dot{\varrho}}{S\varrho} - \frac{\kappa A}{3\varrho^3 S_0 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} - \frac{\kappa A S_0}{\varrho^3 S^2 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} = 0, \quad (47)$$

$$\frac{\ddot{\varrho}}{\varrho} + \frac{\dot{\varrho}^2}{\varrho^2} + \frac{1}{\varrho^2} + \frac{\kappa A S_0}{3\varrho^3 S^2 \sqrt{1 + S^2/S_0^2}} = 0. \quad (48)$$

Eine strenge Lösung dieses Systems konnte bisher noch nicht gefunden werden. Das Rumpfsystem für den Fall verschwindender spezifischer Aufladung der Materie führt auf ein expandierendes und anschließend kontrahierendes Weltmodell.

Zusatz bei der Korrektur. Spezialisiert man die Feld- und Erhaltungsgleichungen auf den Minkowski-Raum ($g_{ik} = \delta_{ik}$), so erhält man eine nichtlineare Elektrodynamik, die für folgende Fälle ausgewertet wurde (vgl. Z. Naturforsch.): 1. Lösungen für eine Punktsingularität sind: $\mathfrak{D} = e\mathfrak{r}/r^3$, $\mathfrak{E} = 2\kappa J_0 e \mathfrak{r}/r^3 J^3$, $J = J_0 [1 + 2e \sqrt{\kappa/r}]^{\frac{1}{2}}$, wodurch die Festlegung $J_0 = \sqrt{2\kappa}$ nahegelegt wird. Die Feldenergie konvergiert zu $U_{\max} = e/\sqrt{2} J_0$. 2. Für die Elektrostatik ist $J^2 = -2/(A_i A_i)$ Lösung der Feldgleichungen, wodurch das physikalische Verständnis für das J -Feld näher gebracht wird. 3. Die Interferenz von Wellen führt zu einem räumlich-zeitlichen Schwanken des J -Feldes, wofür $\sigma = \kappa c^2 \mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 / \omega^2$ ein Maß ist (\mathfrak{A}_i Amplituden der \mathfrak{E} -Felder). 4. Starke homogene elektromagnetische Felder ($\mathfrak{E}_0, \mathfrak{B}_0$) verhalten sich gegenüber Lichtwellen wie ein Quasimetall, absorbierend nach dem Gesetz $\exp(-\kappa(\mathfrak{B}_0^2 - \mathfrak{E}_0^2)\kappa^2)$. Eigentliche Streuphänomene treten bei zwei Wellen nicht auf.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Sauerstoffatome

Von
G. BOLDT

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. November 1958)

Das von einem in Sauerstoff brennenden, wandstabilisierten Lichtbogen emittierte Kontinuum wird für Temperaturen zwischen 10 500 und 13 000° K im Wellenlängenbereich von 4300 bis 6300 Å gemessen. Nach Abzug des rechnerisch ermittelten frei-frei-Kontinuums der Elektronen im Felde der positiven Ionen verbleibt ein Kontinuum, das sich aus dem Rekombinations- und dem „Minus“-Spektrum der Atome zusammensetzt (wobei unter dem „Minus“-Spektrum die Summe aus dem frei-frei-Kontinuum der Elektronen im Felde neutraler Atome und dem Elektronenaffinitätskontinuum der Atome verstanden werden soll). Es gelingt, die beiden Anteile voneinander zu trennen. Die auf ein Atom bzw. ein einfach negativ geladenes Ion pro cm^3 bezogenen Absorptionskoeffizienten des Rekombinationskontinuums und des „Minus“-Kontinuums werden angegeben. Der Koeffizient des „Minus“-Kontinuums ist in dem genannten Wellenlängen- und Temperaturbereich um 4 bis 5 Zehnerpotenzen größer als der des Rekombinationskontinuums. Die Intensitäten der beiden Emissionskontinua sind in dem untersuchten Plasma (reiner Sauerstoff, 1 Atm Gesamtdruck) von gleicher Größenordnung. Das „Minus“-Kontinuum kann zum überwiegenden Teil als Elektronenaffinitätskontinuum gedeutet werden.

Methodischer Teil

Plasmazusammensetzung. Das zu untersuchende Plasma möge in einem gewissen Temperaturbereich nur aus Atomen, einfach positiv geladenen und einfach negativ geladenen Ionen eines Elementes und aus Elektronen bestehen. Die Dichten dieser verschiedenen Teilchen werden mit

$$n_0(T), \quad n_+(T), \quad n_-(T), \quad n_e(T)$$

bezeichnet. Für den allgemeineren Fall, daß das negative Ion durch Anlagerung eines Elektrons an ein angeregtes Atom (Anregungsenergie E) gebildet wird, besteht zur Berechnung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur in dem genannten Temperaturbereich das Gleichungssystem

$$\frac{n_e n_+}{n_0} = \frac{2(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{u_+(T)}{u_0(T)} e^{-\frac{\chi_0}{kT}} \equiv S_0(T), \quad \text{Saha-Gl.} \quad (1)$$

$$\frac{n_e n_0}{n_-} = \frac{2(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{u_0(T)}{u_-(T)} e^{-\frac{\chi_-}{kT}} e^{\frac{E}{kT}} \equiv S_-(T), \quad (2)$$

$$n_+ = n_e + n_-, \quad \text{Quasineutral.} \quad (3)$$

$$p = (n_0 + n_+ + n_- + n_e) kT, \quad \text{Dalton. Ges.} \quad (4)$$

worin $n_0(T)$, $n_+(T)$ und $n_-(T)$ die Zustandssummen des Atoms, des einfach positiv geladenen und des einfach negativ geladenen Ions, χ_0 und χ die Ionisierungsenergien des Atoms und des negativen Ions, p den konstant zu haltenden Gesamtdruck bedeuten.

Gl. (2) gilt, wenn die Elektronenanlagerung an ein angeregtes Atom erfolgt ($E \neq 0$), allerdings sicher nur dann, wenn der Zerfall des negativen Ions durch Autoionisation wesentlich seltener ist als die Ionisation des negativen Ions durch Elektronenstoß, d. h. wenn

$$\frac{Q v n_e}{A} \geq 10 \quad (5)$$

ist, wobei Q der Ionisationsquerschnitt des negativen Ions gegen Elektronenstoß, v die mittlere Elektronengeschwindigkeit und A die Wahrscheinlichkeit für Autoionisation des negativen Ions ist.

Bei der Lösung des Gleichungssystems ist die Erniedrigung der Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Elektronendichte $n_e(T)$ zu berücksichtigen, die, wenn Z die Ladung des Atomrumpfes nach der betreffenden Ionisation ist, nach A. UNSÖLD¹

$$\Delta\chi = hc \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} n_e^{\frac{1}{2}} Z^{\frac{3}{2}} \text{ erg} \quad (6)$$

beträgt.

Es sei darauf hingewiesen, daß, wenn die Bedingung

$$\frac{p}{kT} \cdot \frac{1}{S_-(T)} \ll 1 \quad (7)$$

erfüllt ist, die Teilchendichte $n_-(T)$ in den Gln. (3) und (4) gegenüber den anderen Dichten zu vernachlässigen ist, so daß dann $n_0(T)$, $n_+(T)$ und $n_e(T)$ bereits durch Lösung des aus den Gln. (1), (3) und (4) bestehenden Systemes erhalten werden können, während $n_-(T)$ mit den vorliegenden Werten $n_0(T)$ und $n_e(T)$ aus Gl. (2) zu berechnen ist. Bedingung (7) ist, von außergewöhnlichen Fällen (hoher Gesamtdruck p , große Ionisierungsenergie χ_-) abgesehen, immer sehr gut erfüllt.

Temperaturmessung. Die Temperatur wird durch Messung der pro Zeiteinheit in den Raumwinkel 1 aus optisch dünner Schicht der Länge l emittierten Energie eines Multipletts bekannter Übergangswahrscheinlichkeit A_{nm} bestimmt: Aus

$$\int I_\lambda d\lambda = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{hc}{\lambda} A_{nm} N_m(T) l \quad (8)$$

folgt die Besetzungszahl $N_m(T)$ des oberen Termes pro Volumeneinheit. Andererseits ist nach BOLTZMANN

$$N_m(T) = \frac{n_0(T)}{n_0(T)} g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (9)$$

¹ UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948).

(g_m und E_m sind Gewicht und Energie des oberen Termes), so daß, wenn $N_m(T)$ in dem in Frage kommenden Temperaturbereich eine umkehrbar eindeutige Funktion von T ist, $N_m(T)$ die Temperatur liefert.

Die kontinuierliche Strahlung. Das aus dem Plasma emittierte Kontinuum setzt sich zusammen aus dem frei-frei-Kontinuum der positiven Ionen, dem Rekombinationskontinuum der Atome und dem „Minus“-Kontinuum, worunter die Summe aus dem frei-frei-Kontinuum und dem Elektronenanlagerungskontinuum der Atome verstanden werden soll. Bezeichnet $\kappa_{\lambda}^{ff}(T)$ den Absorptionskoeffizienten des frei-frei-Kontinuums der positiven Ionen, bezogen auf ein Ion und ein Elektron pro Volumeneinheit, $\kappa_{\lambda}^{fg}(T)$ den des Rekombinationskontinuums der Atome, bezogen auf ein Atom pro Volumeneinheit, und $\kappa_{\lambda}^{-}(T)$ den des Minuskontinuums, bezogen auf ein negatives Ion pro Volumeneinheit, dann sind die Intensitäten der genannten Anteile bei Berücksichtigung der erzwungenen Emission und unter Voraussetzung optisch dünner Schicht (Länge l) durch

$$\left. \begin{aligned} I_{\lambda}^{ff}(T) &= \kappa_{\lambda}^{ff}(T) n_e(T) n_+(T) \\ I_{\lambda}^{fg}(T) &= \kappa_{\lambda}^{fg}(T) n_0(T) \\ I_{\lambda}^{-}(T) &= \kappa_{\lambda}^{-}(T) n_-(T) \end{aligned} \right\} \cdot B_{\lambda}(T) \left(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}\right) l \quad (10)$$

gegeben. Die Summe dieser Intensitäten ist die direkt meßbare Intensität des Gesamtkontinuums

$$I_{\lambda}(T) = I_{\lambda}^{ff}(T) + I_{\lambda}^{fg}(T) + I_{\lambda}^{-}(T), \quad (11)$$

aus welcher der kontinuierliche Gesamtabsorptionskoeffizient $\tau_{\lambda}(T)$ des Plasmas pro Längeneinheit berechnet wird:

$$\frac{I_{\lambda}(T)}{B_{\lambda}(T) \left(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}\right) l} = \tau_{\lambda}(T) = \kappa_{\lambda}^{ff}(T) n_e(T) n_+(T) + \kappa_{\lambda}^{fg}(T) n_0(T) + \kappa_{\lambda}^{-}(T) n_-(T). \quad (12)$$

Trennung der verschiedenen Kontinua voneinander. Frei-frei-Kontinuum der positiven Ionen: Der Koeffizient $\kappa_{\lambda}^{ff}(T)$ ist für Wasserstoffionen und wasserstoffähnliche Ionen nach H.A. KRAMERS²

$$\kappa_{\lambda}^{ff}(T) = \frac{4 \sqrt[3]{2\pi} e^6}{3 \sqrt[3]{3} k m^3 h c^4} Z^2 \frac{\lambda^3}{\sqrt{T}}, \quad (13)$$

worin e und m Ladung und Masse des Elektrons, Z die Ladung des Ions bedeuten. Mit einer Unsicherheit bis zu etwa 40% sollte dieser Koeffizient auch für nichtwasserstoffähnliche Ionen gelten. Wie in

² KRAMERS, H.A.: Phil. Mag. 46, 836 (1923).

einer Fehlerabschätzung gezeigt werden kann, ist eine derartige Genauigkeit von $\kappa_{\lambda}^{ff}(T)$ für die Berechnung von $\kappa_{\lambda}^{-}(T)$ und $\kappa_{\lambda}^{fg}(T)$ vollauf genügend, so daß für $\kappa_{\lambda}^{ff}(T)$ der nach H. A. KRAMERS mit $Z=1$ wasserstoffähnlich berechnete und in Fig. 1 dargestellte Koeffizient verwendet wird*.

Rekombinations- und Minus-Kontinuum: Der nach Subtraktion von $\kappa_{\lambda}^{ff}(T) n_e(T) n_+(T)$ verbleibende Rest des Absorptionskoeffizienten sei auf ein Atom pro Volumeneinheit bezogen und mit $\kappa_{\lambda}(T)$ bezeichnet. Es gilt dann

$$\kappa_{\lambda}(T) n_0(T) = \kappa_{\lambda}^{fg}(T) n_0(T) + \kappa_{\lambda}^{-}(T) n_-(T). \quad (14)$$

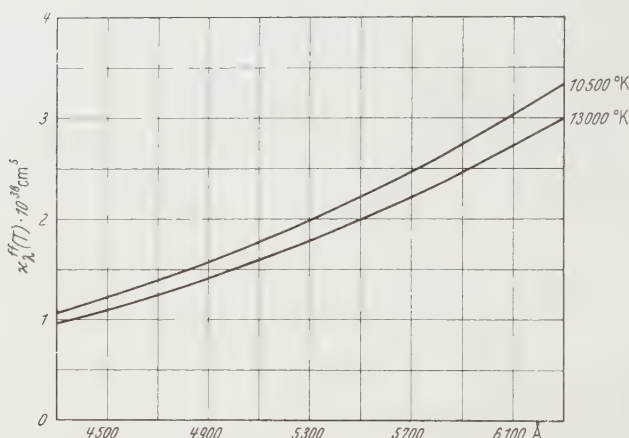


Fig. 1. Absorptionskoeffizient des frei-frei-Kontinuums einfach positiv geladener Ionen, bezogen auf ein einfach positiv geladenes Ion und ein Elektron pro cm^3 (nach KRAMERS)

Der Koeffizient des Rekombinationskontinuums läßt sich durch die (bis auf die unmittelbare Umgebung ihrer Kanten) temperaturunabhängigen Absorptionskoeffizienten $\kappa_{\lambda}^{(n)}$ der Seriengrenzkontinua darstellen:

$$\kappa_{\lambda}^{fg}(T) = \frac{1}{n_0(T)} \sum_n \kappa_{\lambda}^{(n)} N_n(T) \quad (15)$$

oder wegen

$$N_n(T) = \frac{n_0(T)}{u_0(T)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (16)$$

$$\kappa_{\lambda}^{fg}(T) = \frac{1}{u_0(T)} \sum_n \kappa_{\lambda}^{(n)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (17)$$

* Wegen der auftretenden Tauchbahnen liegt der wahre Wert von κ^{ff} über demjenigen der Formel (13). Eine Vergrößerung von κ^{ff} hat aber eine Vergrößerung von κ^{-} zur Folge, wie man aus der Fehlerrechnung leicht verifiziert. Daher wird der Nachweis des „Minus“-Kontinuums von dem für κ^{ff} eingesetzten Zahlenwert nicht berührt.

Hieraus folgt durch Differentiation nach T

$$\frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}^{fg}(T) = \left(\frac{\bar{E}(\lambda, T)}{kT^2} - \frac{1}{u_0} \frac{du_0}{dT} \right) \kappa_{\lambda}^{fg}(T) \quad (18)$$

mit

$$\bar{E}(\lambda, T) = \sum_n \kappa_{\lambda}^{(n)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} E_n / \sum_n \kappa_{\lambda}^{(n)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (19)$$

Die Trennung des Rekombinations- und des Minus-Kontinuums voneinander kann folgendermaßen geschehen:

Die durch $n_0(T)$ zu dividierende Gl. (14) und die Ableitung der so erhaltenen Gleichung nach der Temperatur liefern unter Berücksichtigung von (18) das System

$$\kappa_{\lambda}(T) = \kappa_{\lambda}^{fg}(T) + \kappa_{\lambda}^{-}(T) \frac{n_-}{n_0}(T), \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}(T) &= \kappa_{\lambda}^{fg}(T) \left(\frac{\bar{E}}{kT^2} - \frac{1}{u_0} \frac{du_0}{dT} \right) + \\ &+ \kappa_{\lambda}^{-}(T) \frac{d}{dT} \left(\frac{n_-}{n_0} \right) + \frac{n_-}{n_0}(T) \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}^{-}(T), \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

aus welchem sich

$$\left(\frac{\bar{E}}{kT^2} - \frac{1}{u_0} \frac{du_0}{dT} \right) \kappa_{\lambda}(T) - \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}(T) = \kappa_{\lambda}^{-}(T) \left[1 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\kappa_{\lambda}(T)} \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}^{-}(T) \right] \quad (22)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{\bar{E}}{kT^2} - \frac{1}{u_0} \frac{du_0}{dT} - \frac{n_0}{n_-} \frac{d}{dT} \left(\frac{n_-}{n_0} \right) \quad (23)$$

ergibt.

Der Ausdruck $(1/\kappa_{\lambda}^{-}(T)) d/dT \kappa_{\lambda}^{-}(T)$ läßt sich wie folgt abschätzen:

Der Koeffizient $\kappa_{\lambda}^{-}(T)$ setzt sich zusammen aus einem Anteil, der von der Elektronenanlagerung herrührt, und einem Anteil, der durch frei-Übergänge der Elektronen an den Atomen verursacht wird. Während der Absorptionskoeffizient des ersten Anteiles, bezogen auf ein negatives Ion pro Volumeneinheit, selbst dann, wenn das negative Ion mehr als einen Term besitzt, wegen des geringen Abstandes dieser möglicherweise vorhandenen Terme voneinander zumindest in dem untersuchten Temperaturintervall im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit temperaturunabhängig, also nur eine Funktion $\alpha(\lambda)$ der Wellenlänge ist, ist für den Koeffizienten des zweiten Anteiles, bezogen auf ein Atom und ein Elektron pro Volumeneinheit, ein Abfall mit wachsender Temperatur zu erwarten, so daß dieser Koeffizient etwa in der Form $\beta(\lambda)/T^n$ mit $n \approx \frac{1}{2}$ geschrieben werden kann. Es folgt damit

$$\kappa_{\lambda}^{-}(T) n_-(T) = \alpha(\lambda) n_-(T) + \beta(\lambda) \frac{1}{T^n} n_0(T) n_e(T), \quad (24)$$

$$\kappa_{\lambda}^{-}(T) = \alpha(\lambda) + \beta(\lambda) \frac{1}{T^n} S_-(T) \geq \beta(\lambda) \frac{1}{T^n} S_-(T), \quad (25)$$

$$\frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}^{-}(T) = \beta(\lambda) \frac{1}{T^n} S_{-}(T) \left(\frac{1}{S_{-}} \frac{d}{dT} S_{-} - \frac{n}{T} \right), \quad (26)$$

$$\left| \frac{1}{\kappa_{\lambda}^{-}(T)} \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}^{-}(T) \right| \leq \left| \frac{1}{S_{-}} \frac{d}{dT} S_{-} - \frac{n}{T} \right|. \quad (27)$$

Ist nun die Bedingung

$$\left| \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{1}{S_{-}} \frac{d}{dT} S_{-} - \frac{n}{T} \right) \right| \ll 1 \quad (28)$$

erfüllt, dann wird

$$\kappa_{\lambda}^{-}(T) = \frac{\left(\frac{\bar{E}}{k T^2} - \frac{1}{u_0} \frac{d u_0}{dT} \right) \kappa_{\lambda}(T) - \frac{d}{dT} \kappa_{\lambda}(T)}{\left(\frac{\bar{E}}{k T^2} - \frac{1}{u_0} \frac{d u_0}{dT} \right) \left(\frac{n_{-}}{n_0} \right) - \frac{d}{dT} \left(\frac{n_{-}}{n_0} \right)}. \quad (29)$$

Die Funktion $\bar{E}(\lambda, T)$, von der allgemeingültig gesagt werden kann, daß $\bar{E}(\lambda, T) \geq E_m$ ist, wenn E_m die Energie des Termes ist, dem die (nach längeren Wellenlängen hin) nächste Absorptionskante zuzuordnen ist, läßt sich aus der Kurvenschar $\kappa_{\lambda}(T)$ mit einer Unsicherheit von nur wenigen % hinreichend genau abschätzen.

Der Absorptionskoeffizient des Rekombinationskontinuums ergibt sich aus Gl. (20) zu

$$\kappa_{\lambda}^{lg}(T) = \kappa_{\lambda}(T) - \kappa_{\lambda}^{-}(T) \frac{n_{-}}{n_0}(T). \quad (30)$$

Experimenteller Teil

Das Sauerstoffplasma wird in einem wandstabilisierten Lichtbogen erzeugt, dessen Wand aus zentrisch durchbohrten, voneinander isolierten Kupferscheiben besteht. Zur Erhöhung der maximal möglichen Brenndauer sind die Kupferscheiben wassergekühlt. Der Kanal, in den der Sauerstoff tangential einströmt, hat einen Durchmesser von 7 mm und eine Länge von 5 cm. Die Bogenstromstärke beträgt 80 Amp, der Gesamtdruck des Plasmas 1 Atm. Die Beobachtung erfolgt "end on" durch eine der durchbohrten Elektroden unter einem Öffnungswinkel von $1/170$. Ein schräg in die Elektrodenbohrung eingeleiteter Preßluftstrom sorgt für die Beseitigung der heißen Gasschichten in den Elektroden, so daß die emittierende Schicht nicht über die Bogensäule hinausreicht.

Über ein Umlenkprisma wird die Bogensäule durch einen Achromaten etwa 5fach vergrößert auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet, derart, daß quer zum Spektrum, der Temperaturverteilung in der Bogensäule entsprechend, ein Temperaturbereich von 10 500 bis 13 000° K erfaßt wird.

Mit Hilfe desselben Umlenkprismas kann an Stelle der Bogensäule der nach J. EULER³ als Strahlungsnormale dienende Anodenbrennfleck einer Kohlebogenlampe in den Strahlengang eingeblendet werden.

Schwärzungsstufen werden mittels eines unmittelbar vor dem Spalt zu befestigenden Zeiss-Stufenfilters hergestellt.

Der benutzte Glasprismenspektrograph hat eine Dispersion von etwa 80 Å/mm bei 5000 Å.

Es werden Aufnahmen unter Verwendung von Hauff-Pancrosin-Platten gemacht, wobei jede einzelne Aufnahme den Wellenlängenbereich von 4300 bis 6300 Å erfaßt.

Auswertung und Ergebnisse

Zur Berechnung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ist die Kenntnis der Zustandssummen $u_+(T)$, $u_0(T)$ und $u_-(T)$ der einfach positiv geladenen Ionen, der Atome und der einfach negativ geladenen Ionen, sowie der Ionisierungsenergien χ_0 und χ_- der Atome und der einfach negativ geladenen Ionen erforderlich.

Die Zustandssummen $u_+(T)$ und $u_0(T)$, sowie die Ionisierungsenergie χ_0 sind bekannt. Während als zuverlässigster Wert für die Ionisierungsenergie χ_- früher allgemein 2,2 eV angenommen wurde, ist nach neueren Untersuchungen von STEPHEN J. SMITH und LEWIS M. BRANSCOMB⁴

$$\chi_- = 1,48 \text{ eV} \pm 10\%.$$

Ferner ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Term $2p^5 \ ^2P_{3/2}^{0\ 1/2}$ der einzige existierende Term des O^- -Ions, so daß die Zustandssumme dieses Teilchens gleich dem Gewicht des genannten Termes ist:

$$u_-(T) = 6 = \text{const.}$$

Die weitere Auswertung wird unter Verwendung dieser Werte für χ_- und $u_-(T)$ durchgeführt.

Jede Aufnahme wird an neun verschiedenen Temperaturen entsprechenden Stellen photometriert. Dabei werden die Temperaturen nach der eingangs geschilderten Methode aus dem Multiplett $3p \ ^5P_{123} - 6s \ ^5S_2^0$ bei 5436 Å ermittelt, dessen Übergangswahrscheinlichkeit nach G. JÜRGENS⁵

$$A_{nm} = 3,36 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$$

ist.

³ EULER, J.: Ann. d. Phys. **11**, 203 (1953).

⁴ SMITH, STEPHEN J. and LEWIS M. BRANSCOMB: J. Res. Nat. Bur. Stand. **55**, Nr. 3 (1955).

⁵ JÜRGENS, G.: Z. Physik **138**, 613 (1954).

Nach D. R. BATES und A. DAMGAARD⁶ wird hierfür in guter Übereinstimmung $A_{nm} = 3,48 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ erhalten, so daß der von JÜRGENS angegebene Wert wohl einigermaßen zuverlässig sein sollte.

Die Zusammenfassung mehrerer Aufnahmen, die Abhängigkeit der Intensität des Sauerstoff-Gesamtkontinuums pro cm Schicht beim Druck $p = 1 \text{ Atm}$ im Wellenlängenbereich von 4300 bis 6300 Å für Temperaturen zwischen 10500 und 13000° K, ist in Fig. 2 dargestellt. Die zwischen 4300 und 6300 Å einsetzenden Grenzkontinua sind, von kürzeren nach längeren Wellenlängen fortschreitend, den Termen

$$3p^5P \text{ mit } E = hc \, 86630 \text{ erg}$$

$$3p^3P \text{ mit } E = hc \, 88630 \text{ erg}$$

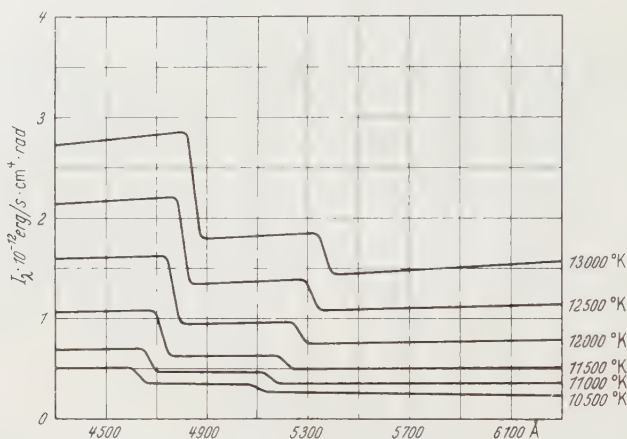


Fig. 2. Gemessene Intensität des Sauerstoff-Kontinuums (reines Sauerstoffplasma, 1 Atm Gesamtdruck) pro cm Schichtlänge in Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur

zuzuordnen. Das Vorrücken der Grenzen mit wachsender Temperatur entspricht dem Absinken der Ionisationsgrenze mit wachsender Elektronendichte.

Die Trennung des Rekombinations- und des Minus-Kontinuums voneinander setzt die Abschätzung der Funktion $\bar{E}(\lambda, T)$ voraus:

Aus der hier nicht dargestellten Kurvenschar $\kappa_\lambda(T)$ entnimmt man die ungefähre Größe der Produkte $\frac{1}{u_0}(T) \kappa_\lambda^{(n)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$, deren Kenntnis zur Abschätzung von \bar{E} erforderlich ist. Für den Wellenlängenbereich, der hauptsächlich

vom $3p^5P$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc \, 90000 \text{ erg} \pm 2\%$,
vom $3p^3P$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc \, 94000 \text{ erg} \pm 2\%$,
vor dem $3p^3P$ -Kontinuum liegt, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc \, 97000 \text{ erg} \pm 2\%$.

⁶ BATES, D. R., and A. DAMGAARD: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **242**, 101 (1949).

Eine Temperaturabhängigkeit von $\bar{E}(\lambda, T)$ ist im Rahmen der möglichen Abschätzgenauigkeit nicht erkennbar.

Nun ist Bedingung (28) bei Sauerstoff in dem untersuchten Wellenlängen- und Temperaturbereich mit

$$\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{1}{S_-} \frac{d}{dT} S_- - \frac{n}{T} \right) < 0,3$$

hinreichend erfüllt, so daß eine Trennung des Rekombinations- und des Minus-Kontinuums voneinander nach der dargestellten Methode möglich ist:

Fig. 3 zeigt den Absorptionskoeffizienten des Rekombinationskontinuums, bezogen auf ein Atom pro cm^3 , Fig. 4 den des Minus-

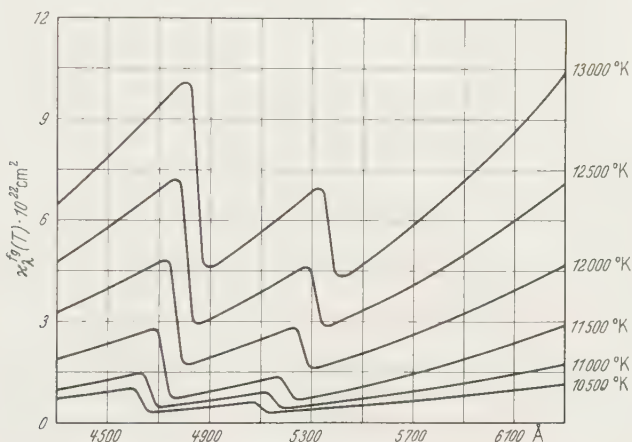


Fig. 3. Absorptionskoeffizient des Rekombinationskontinuums der Sauerstoffatome, bezogen auf ein Atom pro cm^3

Kontinuums, bezogen auf ein negativ geladenes Ion pro cm^3 . Eine Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten des Minus-Kontinuums ist nicht erkennbar. Die gestrichelt gezeichnete Kurve in Fig. 4 bedeutet den von SMITH und BRANSCOMB⁴ auf völlig anderem Wege gemessenen Absorptionskoeffizienten des Elektronenaffinitätskontinuums von Sauerstoff, bezogen auf ein Ion pro cm^3 .

Die Tatsache, daß der Absorptionskoeffizient des Minus-Kontinuums in dem untersuchten Wellenlängenbereich mit wachsender Wellenlänge abfällt, während für den Koeffizienten des frei-frei-Kontinuums der Atome ein Anstieg mit wachsender Wellenlänge zu erwarten ist, läßt darauf schließen, daß der weitaus überwiegende Anteil des gemessenen Koeffizienten des Minus-Kontinuums dem Elektronenaffinitätskontinuum zuzuschreiben ist. Die gute Übereinstimmung mit dem von SMITH und BRANSCOMB gemessenen Koeffizienten des Elektronenaffinitätskontinuums spricht für die Richtigkeit dieser Deutung. (Wenn

sich das frei-frei-Kontinuum der Sauerstoffatome so verhielte wie das von S. CHANDRASEKHAR und F.H. BREEN⁷ berechnete der Wasser-

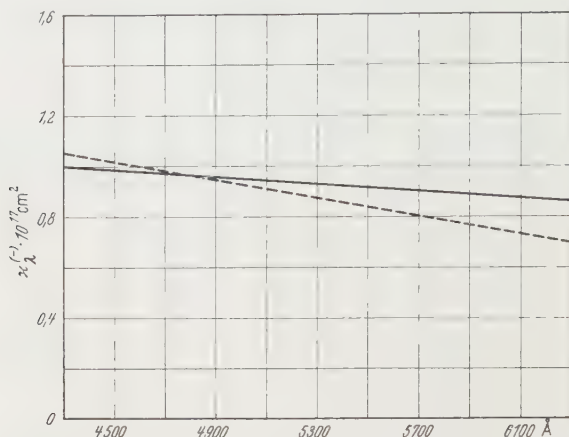


Fig. 4. Absorptionskoeffizient des „Minus“-Kontinuums der Sauerstoffatome, bezogen auf ein negativ geladenes Ion pro cm^3 (gestrichelt gezeichnete Kurve: Koeffizient des Elektronenaffinitätskontinuums der Sauerstoffatome, bezogen auf ein negativ geladenes Ion pro cm^3 , nach SMITH und BRANSCOMB)

stoffatome, wären in diesem Wellenlängenbereich nur etwa 10 bis 20% des Minus-Kontinuums durch frei-frei-Übergänge an Atomen verursacht.)

In einer Tabelle sind für ein reines Sauerstoffplasma des Gesamt-druckes 1 Atm die Funktionen $n_e(T)$, $n_+(T)$, $n_0(T)$ und $n_-(T)$ sowie die aus diesen Funktionen und den angegebenen Absorptionskoeffizienten

Tabelle

T °K	$n_e n_{+}$ 10^{-33} cm^{-6}	n_0 10^{-17} cm^{-3}	n_- 10^{-13} cm^{-3}	I_{λ}^{ff} rel.	I_{λ}^{fg} rel.	I_{λ}^{-} rel.
				$\lambda = 5000 \text{ \AA}$		
10 500	0,557	6,51	0,96	7	26	67
11 000	1,112	6,00	1,07	11	28	61
11 500	2,06	5,47	1,16	16	29	55
12 000	3,56	4,92	1,20	20	39	41
12 500	5,90	4,33	1,20	26	42	32
13 000	8,85	3,76	1,13	31	44	25

Teilchendichten und relative Intensitäten der verschiedenen Anteile des Gesamt-kontinuums bei 5000 Å für ein reines Sauerstoffplasma bei 1 Atm Gesamtdruck.

Intensität des frei-frei-Kontinuums = I_{λ}^{ff}

Intensität des Rekombinationskontinuums = I_{λ}^{fg}

Intensität des Minus-Kontinuums = I_{λ}^-

Intensität des Gesamtkontinuums = $I_{\lambda} = I_{\lambda}^{ff} + I_{\lambda}^{fg} + I_{\lambda}^- = 100$.

⁷ CHANDRASEKHAR, S., and F.H. BREEN: *Astrophys. J.* **104**, 430 (1946).

für $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ folgenden Intensitäten der verschiedenen Kontinua zusammengestellt, wobei die Intensität des Gesamtkontinuums gleich 100 gesetzt ist.

Fehlerabschätzung: Die Unsicherheit der Ergebnisse wird verursacht durch Unsicherheiten

1. der Übergangswahrscheinlichkeit A_{nm} des zur Temperaturmessung benutzten Multipletts,
2. der Intensität I des Normalstrahlers (Anodenbrennfleck einer Kohlebogenlampe),
3. der Länge l der leuchtenden Plasmaschicht,
4. des berechneten Absorptionskoeffizienten $\kappa_{\lambda}^{fj}(T)$ des frei-frei-Kontinuums,
5. der Funktion $\bar{E}(\lambda, T)$.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen wird in allgemeingültiger Weise eine Fehlerrechnung durchgeführt, die in dem untersuchten Wellenlängen- und Temperaturbereich etwa

$$\frac{d\kappa_{\lambda}^{fg}(T)}{\kappa_{\lambda}^{fg}(T)} \approx 1,3 \frac{dA}{A} + 0,1 \frac{dI}{I} - 0,1 \frac{dl}{l} - 0,5 \frac{d\kappa_{\lambda}^{fj}}{\kappa_{\lambda}^{fj}} - 1,5 \frac{d\bar{E}}{\bar{E}}$$

$$\frac{d\kappa_{\lambda}^{-}}{\kappa_{\lambda}^{-}} \approx 0,1 \frac{dA}{A} + 0,8 \frac{dI}{I} - 0,8 \frac{dl}{l} + 0,2 \frac{d\kappa_{\lambda}^{fj}}{\kappa_{\lambda}^{fj}} + 1,6 \frac{d\bar{E}}{\bar{E}}$$

ergibt. (Die in den Fehlerformeln beibehaltenen verschiedenen Vorzeichen sollen zu erkennen geben, in welcher Richtung sich die Ergebnisse unter dem Einfluß der verschiedenen Fehlerquellen ändern.)

Mit $dA/A \approx 20$ bis 30%

$$dI/I \approx 10\%$$

$$dl/l \approx 10\%$$

$$d\kappa_{\lambda}^{fj}/\kappa_{\lambda}^{fj} \approx 40\%$$

$$d\bar{E}/\bar{E} \approx 2\%$$

folgt

$$\frac{d\kappa_{\lambda}^{fg}(T)}{\kappa_{\lambda}^{fg}(T)} \approx 50\%; \quad \frac{d\kappa_{\lambda}^{-}}{\kappa_{\lambda}^{-}} \approx 30\%.$$

Der Einfluß der möglicherweise im Sauerstoffplasma bzw. vor der leuchtenden Schicht vorhandenen Fremdgase auf die Ergebnisse wird ebenfalls abgeschätzt und als unwesentlich erkannt.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN danke ich für stets förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums sowie für die Überlassung der Stromversorgungsanlage und des Photometers.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Stickstoffatome

Von

G. BOLDT

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. November 1958)

Das von einem in Stickstoff brennenden, wandstabilisierten Lichtbogen emittierte Kontinuum wird für Temperaturen zwischen 10 500 und 13 000° K im Wellenlängenbereich von 4300 bis 6300 Å gemessen. Nach Abzug des rechnerisch ermittelten frei-frei-Kontinuums der Elektronen im Felde der positiven Ionen verbleibt ein Kontinuum, das sich aus dem Rekombinations- und dem „Minus“-Spektrum der Atome zusammensetzt (wobei unter dem „Minus“-Spektrum die Summe aus dem frei-frei-Kontinuum der Elektronen im Felde neutraler Atome und dem Elektronenaffinitätskontinuum der Atome verstanden werden soll). Nach einer bereits für die Untersuchung der Sauerstoffkontinua entwickelten Methode werden die beiden Anteile voneinander getrennt. Die auf ein Atom bzw. ein einfach negativ geladenes Ion pro cm³ bezogenen Absorptionskoeffizienten werden angegeben. Der Koeffizient des „Minus“-Kontinuums ist in dem genannten Wellenlängen- und Temperaturbereich um etwa 5 Zehnerpotenzen größer als der des Rekombinationskontinuums. Die Intensitäten der beiden Emissionskontinua sind in dem untersuchten Plasma (reiner Stickstoff, 1 Atm Gesamtdruck) von gleicher Größenordnung. Das „Minus“-Kontinuum kann zum überwiegenden Teil als Elektronenaffinitätskontinuum angeregter metastabiler N-Atome gedeutet werden.

Methodischer Teil

In einer unmittelbar vorausgehenden Arbeit über die Kontinua des Sauerstoffes ist bereits eine allgemeingültige Methode entwickelt worden, deren Anwendung die Trennung der verschiedenen Anteile eines gemessenen Gesamtkontinuums voneinander ermöglicht, sofern das emittierende Plasma nur aus Atomen, einfach positiv geladenen und einfach negativ geladenen Ionen eines Elementes und Elektronen besteht. Es sei deshalb hier auf eine erneute Darstellung der Methode verzichtet und statt dessen auf den „Methodischen Teil“ der erwähnten Arbeit über die Kontinua des Sauerstoffes verwiesen. Die Numerierung der Formeln bei den folgenden Ausführungen bezieht sich auf den „Methodischen Teil“ der vorausgehenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Das Stickstoffplasma wird in einem wandstabilisierten Lichtbogen erzeugt, dessen Wand aus zentrisch durchbohrten, voneinander isolierten Kupferscheiben besteht. Zur Erhöhung der maximal erreichbaren

Brenndauer sind die Kupferscheiben wassergekühlt. Der Kanal, in den der Stickstoff tangential einströmt, hat einen Durchmesser von 7 mm und eine Länge von 5 cm. Die Bogenstromstärke beträgt 70 Amp, der Gesamtdruck des Plasmas 1 Atm. Die Beobachtung erfolgt "end on" durch eine der durchbohrten Elektroden unter einem Öffnungswinkel von $1/170$. Ein schräg in die Elektrodenbohrungen eingeleiteter Preßluftstrom sorgt für die Beseitigung der heißen Gasschichten in den Elektroden, so daß die emittierende Schicht nicht über die Bogensäule hinausreicht.

Über ein Umlenkprisma wird die Bogensäule durch einen Achromaten etwa 5fach vergrößert auf den Spalt eines Spektrographen derart abgebildet, daß quer zum Spektrum, der Temperaturverteilung in der Bogensäule entsprechend, ein Temperaturbereich von 10 500 bis 13 000°K erfaßt wird.

Mit Hilfe desselben Umlenkprismas kann an Stelle der Bogensäule der nach J. EULER¹ als Strahlungsnormal dienende Anodenbrennfleck einer Kohlebogenlampe in den Strahlengang eingeblendet werden.

Schwärzungsstufen werden mittels eines unmittelbar vor dem Spalt zu befestigenden Zeiss-Stufenfilters hergestellt.

Der benutzte Glasprismenspektrograph hat eine Dispersion von etwa 80 Å/mm bei 5000 Å.

Es werden Aufnahmen unter Verwendung von Hauff-Pancrosin-Platten gemacht, wobei jede einzelne Aufnahme den Wellenlängenbereich von 4300 bis 6300 Å erfaßt.

Auswertung und Ergebnisse

Zur Berechnung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ist die Kenntnis der Zustandssummen $u_+(T)$, $u_0(T)$ und $u_-(T)$ der einfach positiv geladenen Ionen, der Atome und der einfach negativ geladenen Ionen, sowie der Ionisierungsenergien χ_0 und χ_- der Atome und der einfach negativ geladenen Ionen erforderlich.

Die Zustandssummen $u_+(T)$ und $u_0(T)$, sowie die Ionisierungsenergie χ_0 sind bekannt.

Wie wellenmechanische Rechnungen und die Methode der isoelektronischen Extrapolation übereinstimmend ergeben, ist der Grundterm $2p^4\ ^3P_{210}$ des N⁻-Ions nicht stabil, da sein Energiewert größer ist als der Wert des aus dem Stickstoffatom im Grundzustand und dem freien Elektron bestehenden Systems.

Einer privaten Mitteilung von LEWIS M. BRANSCOMB zufolge führt die Methode der isoelektronischen Extrapolation jedoch auch zu dem Ergebnis, daß der Energiewert des N⁻-Ions im Term $2p^4\ ^1D_2$, welches

¹ EULER, J.: Ann. d. Phys. **11**, 203 (1953).

durch Anlagerung eines Elektrons an ein Stickstoffatom im Term $2p^3\ ^2D_{5/2\ 3/2}^0$ entstanden zu denken ist, um etwa 1,1 eV tiefer liegt als der Wert des aus dem Stickstoffatom in $2p^3\ ^2D_{5/2\ 3/2}^0$ und dem freien Elektron bestehenden Systems. Andererseits ist der Übergang des N⁻-Teilchens aus dem Term $2p^4\ ^1D_2$ in den tiefer gelegenen und instabilen Term $2p^4\ ^3P_{210}$, der den Zerfall (Autoionisation) des Teilchens bedeutet, wegen $\Delta S \neq 0$ „verboten“, so daß der Term $2p^4\ ^1D_2$ des N⁻-Teilchens metastabil ist.

Es bleibt abzuschätzen, ob Bedingung (5) erfüllt ist, d.h. ob die Saha-Gleichung (2) zur Berechnung der Dichte $n_-(T)$ der negativen Ionen benutzt werden kann:

Die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall durch Autoionisation sollte wegen $\Delta S \neq 0$ nicht größer als

$$10^6 < A < 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

sein. Der Ionisationsquerschnitt der negativen Ionen für Elektronenstoß kann nach H. S. W. MASSEY² durch

$$Q \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$$

abgeschätzt werden, während für Temperaturen zwischen 10500 und 13000° K in dem untersuchten Stickstoffplasma die Elektronendichte

$$n_e \geq 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

und die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen

$$v \approx 0,7 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$$

ist, so daß Bedingung (5) mit

$$20 < \frac{Q v n_e}{A} < 200$$

gut erfüllt ist und somit Saha-Gleichung (2) benutzt werden kann. Dabei ist für die Ionisierungsenergie χ_- des negativ geladenen Ions

$$\chi_- \approx 1,1 \text{ eV}$$

für die Zustandssumme des negativ geladenen Ions, die gleich dem Gewicht des Termes $2p^4\ ^1D_2$ ist,

$$u_-(T) = 5 = \text{const}$$

und für die Anregungsenergie des Atomes im Term $2p^3\ ^2D_{5/2\ 3/2}^0$

$$E = 2,38 \text{ eV}$$

zu setzen.

² MASSEY, H. S. W.: Negative Ions. Cambridge Monographs on Physics 1950.

Jede der einzelnen Aufnahmen wird an sechs verschiedenen Temperaturen entsprechenden Stellen photometriert. Dabei werden die Temperaturen aus der Absolutintensität des Multipletts $3s\ ^2P_{1/2\ 3/2} - 4p\ ^2S_{1/2}^0$ bei $4915/35\ \text{\AA}$ ermittelt, dessen Übergangswahrscheinlichkeit nach H. MOTSCHMANN³

$$A_{nm} = 1,72 \cdot 10^6\ \text{sec}^{-1}$$

ist.

Nach D. R. BATES und A. DAMGAARD⁴ wird hierfür in guter Übereinstimmung $A_{nm} = 1,95 \cdot 10^6\ \text{sec}^{-1}$ erhalten, so daß der von MOTSCHMANN angegebene Wert wohl einigermaßen zuverlässig sein sollte.

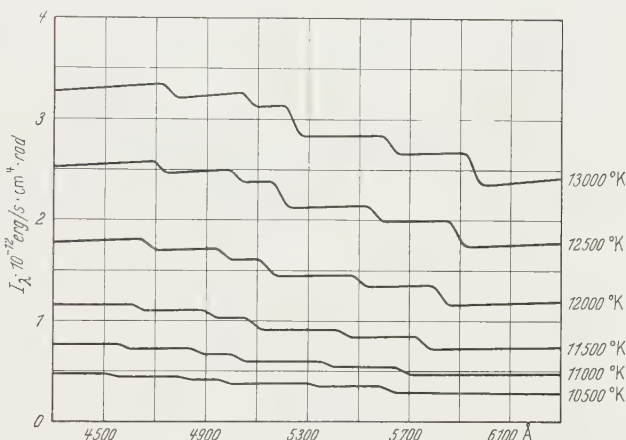


Fig. 1. Gemessene Intensität des Stickstoffkontinuums (reines Stickstoffplasma, 1 Atm Gesamtdruck) pro cm Schichtlänge in Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur

Die Zusammenfassung der einzelnen Aufnahmen, die Abhängigkeit der Intensität des Stickstoff-Gesamtkontinuums pro cm Schicht beim Druck $p=1\ \text{Atm}$ im Wellenlängenbereich von 4300 bis $6300\ \text{\AA}$ für Temperaturen zwischen 10500 und $13000^\circ\ \text{K}$, ist in Fig. 1 dargestellt. Die zwischen 4300 und $6300\ \text{\AA}$ einsetzenden Grenzkontinua sind, von kürzeren nach längeren Wellenlängen fortschreitend, den Termen

$$3p\ ^2S^0\ \text{mit}\ E = hc\ 93\ 580\ \text{erg}$$

$$3p\ ^4D^0\ \text{mit}\ E = hc\ 94\ 840\ \text{erg}$$

$$3p\ ^4P^0\ \text{mit}\ E = hc\ 95\ 510\ \text{erg}$$

$$3p\ ^4S^0\ \text{und}\ 3p\ ^2D^0\ \text{mit}\ E = hc\ 96\ 810\ \text{erg}$$

$$3p\ ^2P^0\ \text{mit}\ E = hc\ 97\ 790\ \text{erg}$$

³ MOTSCHMANN, H.: Z. Physik **143**, 77 (1955).

⁴ BATES, D. R., and A. DAMGAARD: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **242**, 101 (1949).

zuzuordnen. Das Vorrücken der Grenzen mit wachsender Temperatur entspricht dem Absinken der Ionisationsgrenze mit wachsender Elektronendichte.

Die Trennung des Rekombinations- und des Minus-Kontinuums voneinander setzt die Abschätzung der Funktion $\bar{E}(\lambda, T)$ voraus:

Aus der hier nicht dargestellten Kurvenschar $\kappa_\lambda(T)$ entnimmt man die ungefähre Größe der Produkte $\frac{1}{u_0(T)} \kappa_\lambda^{(n)} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$, deren Kenntnis zur Abschätzung von \bar{E} erforderlich ist. Für den Wellenlängenbereich, der hauptsächlich

vom $3p^2S^0$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc\,98\,500 \text{ erg} \pm 2\%$,

vom $3p^4D^0$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc\,99\,100 \text{ erg} \pm 2\%$,

vom $3p^4P^0$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc\,99\,500 \text{ erg} \pm 2\%$,

vom $3p^4S^0$ und $3p^2D^0$ -Kontinuum überdeckt wird,

$$\text{ist } \bar{E}(\lambda, T) = hc\,100\,400 \text{ erg} \pm 2\%,$$

vom $3p^2P^0$ -Kontinuum überdeckt wird, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc\,100\,800 \text{ erg} \pm 2\%$,

vor dem $3p^2P^0$ -Kontinuum liegt, ist $\bar{E}(\lambda, T) = hc\,101\,700 \text{ erg} \pm 2\%$.

Eine Temperaturabhängigkeit von $\bar{E}(\lambda, T)$ ist im Rahmen der möglichen Abschätzgenauigkeit nicht erkennbar.

Nun ist Bedingung (28) bei Stickstoff in dem untersuchten Wellenlängen- und Temperaturbereich mit

$$\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{1}{S_-} \frac{d}{dT} S_- \frac{n}{T} \right) \approx 0,06$$

sehr gut erfüllt, so daß eine Trennung des Rekombinations- und des Minus-Kontinuums voneinander nach der erwähnten Methode möglich ist:

Fig. 2 zeigt den Absorptionskoeffizienten des Rekombinationskontinuums, bezogen auf ein Atom pro cm^3 , Fig. 3 den des Minus-Kontinuums, bezogen auf ein negativ geladenes Ion pro cm^3 . Eine Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten des Minus-Kontinuums ist nicht erkennbar.

Die Tatsache, daß der Absorptionskoeffizient des Minus-Kontinuums in dem untersuchten Wellenlängenbereich mit wachsender Wellenlänge abfällt, wobei bei linearer Extrapolation im Einklang mit einer Ionisierungsenergie $\chi_- \approx 1 \text{ eV}$ zwischen 11000 und 12000 Å der Wert 0 erreicht wird, während für den Koeffizienten des frei-frei-Kontinuums der Atome ein Anstieg mit wachsender Wellenlänge zu erwarten ist,

läßt darauf schließen, daß der weitaus überwiegende Anteil des gemessenen Koeffizienten des Minus-Kontinuums dem Elektronenaffinitäts-

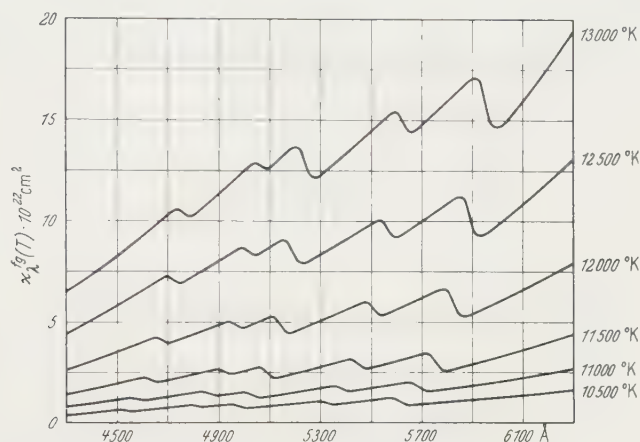


Fig. 2. Absorptionskoeffizient des Rekombinationskontinuums der Stickstoffatome, bezogen auf ein Atom pro cm^3

kontinuum zuzuschreiben ist. (Wenn sich das frei-frei-Kontinuum der Stickstoffatome so verhielte wie das von S. CHANDRASEKHAR und

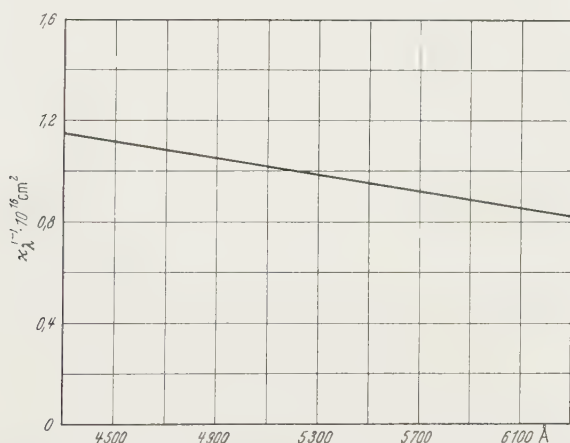


Fig. 3. Absorptionskoeffizient des „Minus“-Kontinuums der Stickstoffatome, bezogen auf ein negativ geladenes Ion pro cm^3

F. H. BREEN⁵ berechnete der Wasserstoffatome, so wären in diesem Wellenlängenbereich nur etwa 10% des Minus-Kontinuums durch frei-frei-Übergänge an Atomen verursacht.)

⁵ CHANDRASEKHAR, S., and F. H. BREEN: Astrophys. J. **104**, 430 (1946).

In einer Tabelle sind für ein reines Stickstoffplasma des Gesamtdruckes 1 Atm die Funktionen $n_e(T)n_+(T)$, $n_0(T)$ und $n_-(T)$ sowie die aus diesen Funktionen und den angegebenen Absorptionskoeffizienten für $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ folgenden Intensitäten der verschiedenen Kontinua zusammengestellt, wobei die Intensität des Gesamtkontinuums gleich 100 gesetzt ist.

Tabelle

$T \text{ K}$	$n_e n_+$ 10 ⁻¹¹ cm ⁻⁶	n_0 10 ⁻¹ cm ⁻³	n_- 10 ⁻¹² cm ⁻³	I_λ^{ff} rel.	I_λ^{fg} rel.	I_λ rel.
	$\lambda = 5300 \text{ \AA}$					
10 500	0,868	6,40	0,91	10	39	51
11 000	1,763	5,83	1,14	14	41	45
11 500	3,28	5,23	1,36	19	42	39
12 000	5,66	4,61	1,52	21	48	31
12 500	9,05	3,97	1,59	25	51	24
13 000	13,50	3,32	1,57	30	51	19

Teilchendichten und relative Intensitäten der verschiedenen Anteile des Gesamtkontinuums bei 5300 Å für ein reines Stickstoffplasma bei 1 Atm Gesamtdruck.

Intensität des frei-frei-Kontinuums = I_λ^{ff}

Intensität des Rekombinationskontinuums = I_λ^{fg}

Intensität des Minus-Kontinuums = I_λ^-

Intensität des Gesamtkontinuums = $I_\lambda = I_\lambda^{ff} + I_\lambda^{fg} + I_\lambda^- = 100$.

Fehlerabschätzung: Die Unsicherheit der Ergebnisse wird verursacht durch Unsicherheiten

1. der Übergangswahrscheinlichkeit A_{nm} des zur Temperaturmessung benutzten Multipletts,
2. der Intensität I des Normalstrahlers (Anodenbrennfleck einer Kohlebogenlampe),
3. der Länge l der leuchtenden Plasmaschicht,
4. des berechneten Absorptionskoeffizienten $\kappa_\lambda^{ff}(T)$ des frei-frei-Kontinuums,
5. der Funktion $\bar{E}(\lambda, T)$.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen wird in allgemeingültiger Weise eine Fehlerrechnung durchgeführt, die in dem untersuchten Wellenlängen- und Temperaturbereich etwa

$$\frac{d\kappa_\lambda^{fg}(T)}{\kappa_\lambda^{fg}(T)} \approx 1,7 \frac{dA}{A} - 0,2 \frac{dI}{I} + 0,2 \frac{dl}{l} - 0,6 \frac{d\kappa_\lambda^{ff}}{\kappa_\lambda^{ff}} - 2,1 \frac{d\bar{E}}{\bar{E}}$$

$$\frac{d\kappa_\lambda^-}{\kappa_\lambda^-} \approx -0,1 \frac{dA}{A} + 0,9 \frac{dI}{I} - 0,9 \frac{dl}{l} + 0,3 \frac{d\kappa_\lambda^{ff}}{\kappa_\lambda^{ff}} + 2,6 \frac{d\bar{E}}{\bar{E}}$$

ergibt. (Die in den Fehlerformeln beibehaltenen verschiedenen Vorzeichen sollen zu erkennen geben, in welcher Richtung sich die Ergebnisse unter dem Einfluß der verschiedenen Fehlerquellen ändern.)

Mit

$$dA/A \approx 20 \text{ bis } 30\%$$

$$dI/I \approx 10\%$$

$$dl/l \approx 10\%$$

$$d\kappa_{\lambda}^{t,l}/\kappa_{\lambda}^{t,l} \approx 40\%$$

$$d\bar{E}_i/\bar{E} \approx 2\%$$

sollte etwa

$$\frac{d\kappa_{\lambda}^{t,g}(T)}{\kappa_{\lambda}^{t,g}(T)} \approx 50\%, \quad \frac{d\kappa_{\lambda}^{-}}{\kappa_{\lambda}^{-}} \approx 30\%$$

abzuschätzen sein.

Der Einfluß der möglicherweise im Stickstoffplasma bzw. vor der leuchtenden Schicht vorhandenen Fremdgase auf die Ergebnisse wird ebenfalls abgeschätzt und als unwesentlich erkannt.

Da es bisher wohl nicht gelungen ist, negativ geladene Stickstoffionen experimentell nachzuweisen, sei abschließend noch folgendes bemerkt:

Die Annahme metastabiler negativer Stickstoffionen ist nicht, wie es bei oberflächlicher Betrachtung der angewendeten Methode vielleicht scheinen mag, Vorbedingung für den Nachweis des N⁻-Kontinuums. Die Methode vermag vielmehr in etwas abgewandelter Form auch den Absorptionskoeffizienten des Minus-Kontinuums (sofern ein derartiges vorhanden ist) pro cm Schicht zu liefern, unabhängig davon, ob negative Ionen vorhanden sind oder ob es sich bei dem Minus-Kontinuum nur um das frei-frei-Kontinuum der Atome handelt. Der Absorptionskoeffizient, der in dieser Weise erhalten wird, unterscheidet sich von dem in der vorliegenden Arbeit angegebenen Koeffizienten κ_{λ}^{-} nur um einen temperatur-, aber nicht wellenlängenabhängigen Faktor, d.h. auch dieser Koeffizient zeigt einen Abfall mit der Wellenlänge, dessen lineare Extrapolation zwischen 11000 und 12000 Å zum Werte 0 führt. Eine Deutung dieses Kontinuums als reines frei-frei-Kontinuum der Atome würde unverständlich sein, zumal der Koeffizient dieses frei-frei-Kontinuums um etwa einen Faktor 10 größer herauskommt, als der des frei-frei-Kontinuums der Wasserstoffatome.

Die Annahme eines negativen Ions mit einer Ionisierungsenergie von etwa 1,1 eV ermöglicht hingegen eine zwanglose Deutung des gemessenen Minus-Kontinuums zum überwiegenden Teil als Elektronenaffinitätskontinuum.

Die Ursache dafür, daß der Nachweis negativ geladener Stickstoffionen bisher nicht gelungen ist, könnte die begrenzte Stabilität des metastabilen N^- -Ions sein. Die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche bestehen, soweit mir bekannt, darin, daß die negativen Ionen, einer Geissler-Entladung in Form negativer Kanalstrahlen entnommen, massenspektrometrisch untersucht oder zum Zwecke der Photoionisation durch ein Strahlungsfeld hindurchgeschickt wurden. Eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Zeit, die die Ionen benötigen, um vom Ort ihrer Entstehung zum Ort ihres Nachweises zu gelangen, ergibt, daß die negativen Stickstoffionen wahrscheinlich bereits durch Autoionisation zerfallen sind, bevor sie den Ort ihres Nachweises erreicht haben.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN danke ich für stets förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums sowie für die Überlassung der Stromversorgungsanlage und des Photometers.

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

Messung und Analyse von Winkelverteilung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ im Energiebereich 0,4 bis 0,72 MeV*

Von
G. BREUER

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. November 1958)

Total and differential cross section from $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ has been studied at effective proton energies 0,485; 0,55; 0,60; 0,64; 0,676; 0,72 MeV. In this range of energy the angular distribution shows a pronounced energy dependence. An analysis of the results has made it possible to determine the state of the known resonance at 0,72 MeV. Moreover, the existence of some weak broad resonances below 0,7 MeV could be gathered from the angular distribution. This is in agreement with earlier considerations made by GERJUOY.

1. Einleitung

Die Reaktion $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ gibt Informationen über das Niveauschema des Compoundkerns Ne^{20*} mit Anregungsenergien $E \geq 12,87$ MeV. Von den fünf α -Gruppen $\alpha_0, \alpha_n, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ führt die Gruppe längster Reichweite α_0 ($Q = 8,21$ MeV) auf den Grundzustand O^+ von O^{16} . Bequeme Nachweisbarkeit und gute Trennungsmöglichkeit von den übrigen α -Gruppen sind unter anderem die Ursache, daß sie seit Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist. Für den Bereich niederer Protonenenergien seien insbesondere genannt die Arbeiten¹⁻⁴ sowie STREIB, FOWLER, LAURITSEN⁵ (Anregungsfunktion für 0,3 bis 1,6 MeV); Messung der Winkelverteilung durch McLEAN, ELLETT, JACOBS⁶ für $E_p = 0,33$ bis 0,435 MeV. Letztere Arbeit enthält als Ergebnis

$$W(\Theta) = 1 + 0,66 \cos \Theta + 0,15 \cos^2 \Theta + 0,41 \cos^3 \Theta \quad (1)$$

oder

$$W(\Theta) = 1 + 0,57 \cos \Theta + 0,13 \cos^2 \Theta, \quad (2)$$

beide nahezu energieunabhängig im genannten Energiebereich. Eine Deutung des Ergebnisses (1) führte GERJUOY⁷ zu der Annahme von drei breiten sich überlappenden Niveaus mit Zuständen $0^+, 1^-, 2^+$; bei Benutzung des Ergebnisses (2) genügen zwei Niveaus $0^+, 1^-$ zur Erklärung.

* Auszug aus Diplomarbeit, Hamburg 1958.

¹ ROSSI, H. H., u. C. D. SWARTZ: Phys. Rev. **65**, 83 (1944).

² RUBIN, S.: Phys. Rev. **72**, 1176 (1947).

³ CLARKE, R. L., u. E. B. PAUL: Canad. J. Phys. **35**, 155 (1957).

⁴ ISOYA, A., T. OHMURATA u. T. MOMOTA: Nuclear Phys. **7**, 116 (1958).

⁵ STREIB, J. F., W. A. FOWLER u. C. C. LAURITSEN: Phys. Rev. **59**, 253 (1940).

⁶ McLEAN, W. B., A. ELLETT u. J. A. JACOBS: Phys. Rev. **58**, 500 (1940).

⁷ GERJUOY, E.: Phys. Rev. **58**, 503 (1940).

2. Apparatur, Meßverfahren

Die Messungen wurden durchgeführt an der Bandgeneratoranlage des Hamburger Instituts mit Hilfe einer Kernplattenkammer nach dem Vorbild der Anlage von ENDT, DE JONG, BOGAARD, KOUDIJS⁸. Die Plattenkammer gestattet Messungen im Winkelbereich 0° bis 165°-Intervallen. Die möglicherweise exzentrische Lage des Brennflecks auf dem Target konnte durch Ausmessung der Winkelverteilung von $\text{Li}^7(p, \alpha)\alpha$, die im Massenmittelpunktsystem zu 90° symmetrisch ist, ermittelt werden. Alle Messungen wurden nach diesem Verfahren korrigiert. Die Spannung des Bandgenerators war auf ± 5 keV stabilisiert. Als Target wurde CaF_2 auf 10 μ Al-Folie aufgedampft. Die Targetdicke betrug etwa 28 keV für 340 keV Protonen. Die Plattenschwärzung, die durch weiche Strahlung vom Target bedingt ist und die bekanntlich bei Reaktionen mit kleinem Wirkungsquerschnitt störend wirkt oder sogar die Plattenauswertung unmöglich macht, wurde hier durch eine vorsichtige Nachbehandlung der Platten entfernt, wodurch sämtliche Spuren eine gleichmäßige Verkürzung erfuhren. An unbehandelten Platten geringer Schwärzung wurde eine Reichweitenanalyse durchgeführt, wobei keine Störreaktionen zu erkennen waren. Es gelang so, selbst bei kleinen Protonenenergien eine gute Zählstatistik von 1 bis 2% statistischem Fehler zu erreichen.

3. Meßergebnisse

Bei den sechs verschiedenen gemessenen Protonenenergien 0,485; 0,55; 0,60; 0,64; 0,676; 0,72 MeV erhält man Winkelverteilungen in der Form

$$W(\Theta) = 1 + \sum_{k=1}^4 a_k P_k(\cos \Theta), \quad (3)$$

Tabelle 1. Koeffizienten der Winkelverteilung $I = 1 + A_1 P_1 + A_2 P_2 + A_3 P_3 + A_4 P_4$ für $\text{F}^{19}(p, \alpha_0)\text{O}^{16}$

E_p	A_1	A_2	A_3	A_4
0,33 bis 0,435*	0,8430	0,1940	0,1620	0,0507
0,485	$0,5716 \pm 0,063$	$-0,2520 \pm 0,020$	$0,0433 \pm 0,013$	
0,550	$0,3406 \pm 0,092$	$-0,5813 \pm 0,029$	$0,0342 \pm 0,025$	
0,600	$0,2401 \pm 0,014$	$-0,7161 \pm 0,036$	$0,1077 \pm 0,004$	$0,0573 \pm 0,0095$
0,640	$0,8710 \pm 0,062$	$-0,9100 \pm 0,320$	$0,0727 \pm 0,040$	$0,2855 \pm 0,066$
0,676	$-0,0804 \pm 0,105$	$-0,4508 \pm 0,027$	$0,3897 \pm 0,035$	$0,9356 \pm 0,020$
0,720	$0,6799 \pm 0,140$	$1,4793 \pm 0,310$	$0,2505 \pm 0,053$	$1,2981 \pm 0,160$

* Nach Messungen von McLEAN, ELLETT, JACOBS⁶ auf Legendre-Polynome umgerechnet.

⁸ ENDT, P., D. DE JONG, H. BOGAARD u. B. KOUDIJS: *Physica*, Haag **18**, 399 (1952).

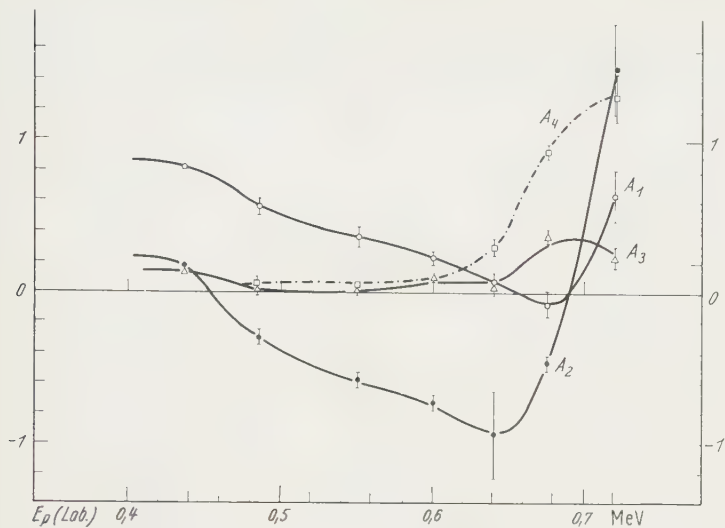


Fig. 1. Die gemessenen Koeffizienten $A_k(E)$ der Winkelverteilung von $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$

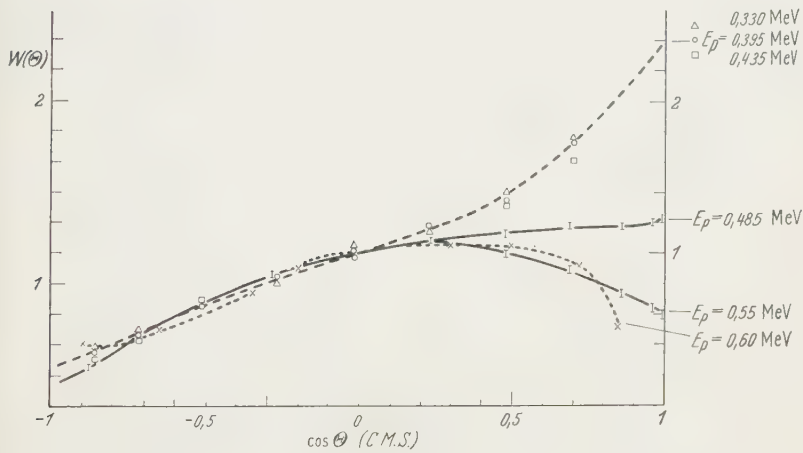


Fig. 2. Winkelverteilung $W(\theta) = 1 + \sum_{\mu} a_{\mu} \cos^{\mu} \theta$ von $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$

	$E_p = 0,485 \text{ MeV}$	$E_p = 0,55 \text{ MeV}$
a_1	$0,450 \pm 0,035$	$0,332 \pm 0,04$
a_2	$-0,335 \pm 0,023$	$-0,675 \pm 0,027$
a_3	$0,097 \pm 0,029$	$-0,066 \pm 0,048$

---x--- RUBIN⁸ ohne Fehlerangabe; --- \triangle --- McLEAN, ELLETT, JACOBS⁸; ---I--- Verfasser, Stat. Fehler

1 bis 3%; \triangle } Stat. Fehler 4,5%; \square } Stat. Fehler 2%

deren Koeffizienten A_k in Tabelle 1 angegeben sind. Das Meßergebnis von McLEAN, nach Gl. (1), wurde als zuverlässig den eigenen Werten beigelegt, wobei die Koeffizienten der Potenzen von $\cos \Theta$ auf die der

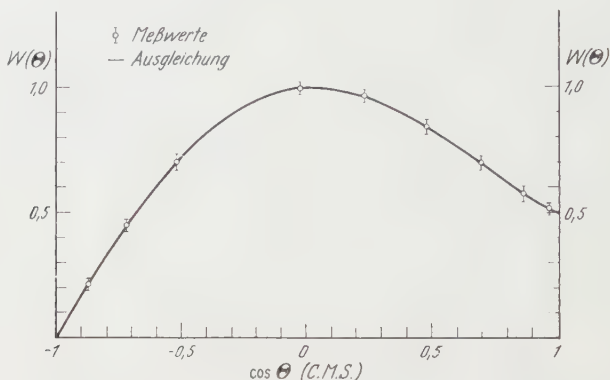


Fig. 3. Winkelverteilung von $F^{13}(p, \alpha_0) O^{16}$ für $E_p = 0,60$ MeV. $W(\theta) = 1 + \sum_{\nu=1}^4 a_\nu \cos^\nu \theta$ mit

$$\begin{cases} a_1 = 0,057 \pm 0,004 & a_3 = 0,195 \pm 0,006 \\ a_2 = -0,934 \pm 0,001 & a_4 = 0,182 \pm 0,032 \end{cases}$$

Legendre-Polynome umgerechnet wurden. Fig. 4 zeigt den Verlauf der Koeffizienten $A_k(E)$. Die einzelnen Winkelverteilungen sind in den

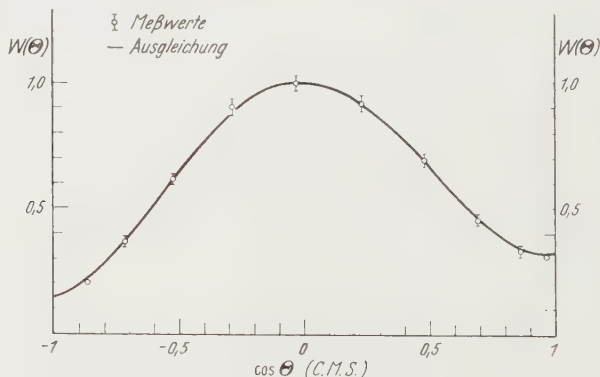


Fig. 4. Winkelverteilung von $F^1(p, \alpha_0) O^{16}$ für $E_p = 0,64$ MeV. $W(\theta) = 1 + \sum_{\nu=1}^4 a_\nu \cos^\nu \theta$ mit

$$\begin{cases} a_1 = -0,014 \pm 0,004 & a_3 = 0,11 \pm 0,05 \\ a_2 = -1,56 \pm 0,13 & a_4 = 0,80 \pm 0,10 \end{cases}$$

Fig. 2—6 enthalten; in Fig. 2 sind die Ergebnisse von McLEAN, sowie von RUBIN² (für $E = 0,6$ MeV) mit angegeben.

Die Form der Winkelverteilung zeigt, von 0,3 MeV an aufwärts betrachtet, eine stetige Veränderung; genauer: Die Anteile der Potenzen von $\cos^2 \theta$ und $\cos^4 \theta$ nehmen zu bei Annäherung an die Resonanz

0,72 MeV. Im Gegensatz dazu hatte RUBIN seinerzeit für $E = 0,71$ MeV die Winkelverteilung nahezu isotrop gefunden. Die vorliegenden Mes-

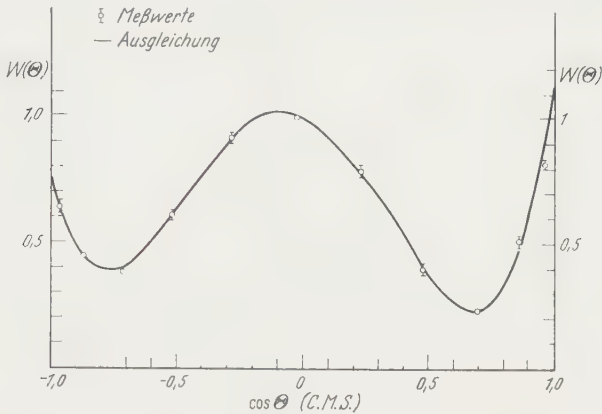


Fig. 5. Winkelverteilung von $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ für $E_p = 0,676$ MeV. $W(\theta) = 1 + \sum_{\nu=1}^4 a_{\nu} \cos^{\nu} \theta$ mit

$\begin{cases} a_1 = -0,422 \pm 0,035 \\ a_2 = -2,655 \pm 0,012 \end{cases}$	$\begin{cases} a_3 = 0,618 \pm 0,052 \\ a_4 = 2,597 \pm 0,012 \end{cases}$
--	--

sungen für $E \geq 0,6$ MeV wurden aber nachträglich durch eine neuere Arbeit von ISOYA, OHMURATA, MOMOTA⁴ bestätigt. Die Anregungs-

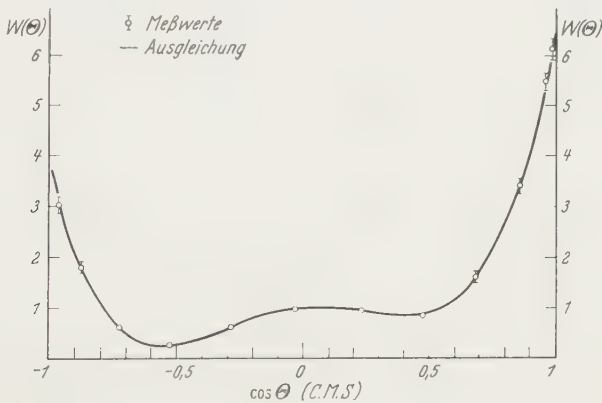


Fig. 6. Winkelverteilung von $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ für $E_p = 0,72$ MeV. $W(\theta) = 1 + \sum_{\nu=1}^4 a_{\nu} \cos^{\nu} \theta$ mit

$\begin{cases} a_1 = 0,407 \pm 0,051 \\ a_2 = -3,544 \pm 0,163 \end{cases}$	$\begin{cases} a_3 = 0,838 \pm 0,105 \\ a_4 = 7,597 \pm 0,266 \end{cases}$
---	--

funktion $\sigma(90)$ (relativ) stimmt befriedigend mit der von STREIB, FOWLER, LAURITSEN gemessenen überein. Der Totale Wirkungsquerschnitt hat einen Verlauf nach Fig. 7. Die Fehler von 25 % sind die geschätzte Unsicherheit der Targetdicke, einschließlich Fehler des Stromintegrators.

4. Diskussion der Meßergebnisse und Analyse der Winkelverteilung

a) Allgemeines. Für eine Reaktion $A + x_1 \rightarrow C + x_2$ sei

$$\left. \begin{array}{l} \vec{a} = \text{Spin des Targetkerns } A; \vec{c} = \text{Spin des Restkerns } C \\ \vec{s}_1 = \text{Spin des Teilchens } x_1 \\ \vec{l}_1, \vec{l}_1' \dots = \text{Bahndrehimpulse im Eingangskanal} \\ \vec{s}_1' = \vec{s}_1 - \vec{a} \text{ Channel-Spin im Eingangskanal} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \vec{c} \text{ statt } \vec{a} \text{ und Index 2} \\ \text{entsprechend} \\ \text{für Ausgangskanal} \end{array}$$

$$\vec{b} = \vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{l}_2 + \vec{s}_2; \text{ entsprechend für } b', \dots$$

Im speziellen Fall der Compoundkernbildung bedeuten b, b', \dots die Spins der Compoundzustände B, B', \dots . Die simultane Anregung mehrerer sich überlagernder Niveaus $B, B' \dots$ führt unter Umständen zu Interferenzen, wobei sich Beiträge verschiedener Channel-Spins zur Wellenfunktion inkohärent addieren, während man für einen festen Channel-Spin eine kohärente Mischung von l -Werten erhält. Der S-Matrix-Formalismus von WIGNER, EISENBUD⁹, BLATT, BIEDENHARN¹⁰ liefert für den differentiellen Wirkungsquerschnitt eines Übergangs

$$(a s_1 l_1 l_1' S_1 S_1') \rightarrow (b B b' B') \rightarrow (c s_2 l_2 l_2' S_2 S_2')$$

einen allgemeinen Ausdruck, s. auch DEVONS, GOLDFARB¹¹.

Im Spezialfall zweier, sich überlagernder Niveaus B, B' mit Spins b, b' , jeweils mit nur *einem* Paar von Drehimpulsen $l_1 l_2$ (für B); $l_1' l_2'$ (für B') erhält man eine vereinfachte Formel für die Winkelverteilung der Teilchen x_2 relativ zur Richtung der Teilchen x_1 :

$$\begin{aligned} W(\vartheta) = & \frac{\lambda^2}{4 a^2 s_1^2} \sum_{S_1 S_2} (-)^{S_1 - S_2} \sum_k \left\{ \frac{Z'(l_1 b l_1 b; S_1 k) Z'(l_2 b l_2 b; S_2 k) [g_{x_1 S_1 l_1}^{(b)} g_{x_2 S_2 l_2}^{(b)}]^2}{[E_0(b) - E]^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2(b)} + \right. \\ & + \frac{Z'(l_1' b' l_1' b'; S_1 k) Z'(l_2' b' l_2' b'; S_2 k) [g_{x_1 S_1 l_1'}^{(b')} g_{x_2 S_2 l_2'}^{(b')}]^2}{[E_0(b') - E]^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2(b')} + \\ & + 2 Z'(l_1 b l_1' b'; S_1 k) Z'(l_2 b l_2' b'; S_2 k) g_{x_1 S_1 l_1}^{(b)} g_{x_2 S_2 l_2}^{(b)} g_{x_1 S_1 l_1'}^{(b')} g_{x_2 S_2 l_2'}^{(b')} \times \\ & \times \left. \frac{\cos [\xi(x_1 l_1') + \xi(x_2 l_2') - \xi(x_1 l_1) - \xi(x_2 l_2) + \varphi(b) - \varphi(b')]}{[E_0(b) - E]^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2(b)]^{\frac{1}{2}} [E_0(b') - E]^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2(b')]^{\frac{1}{2}}} \right\} P_k(\cos \vartheta). \end{aligned}$$

Dabei gelten bekanntlich für das Nichtverschwinden der Z -Koeffizienten notwendig die folgenden Beziehungen

$$l_1 + l_1' + k = \text{gerade}; \quad l_2 + l_2' + k = \text{gerade} \quad (5)$$

⁹ WIGNER, E. P., u. L. EISENBUD: Phys. Rev. **72**, 29 (1947).

¹⁰ BLATT, J. M., u. L. C. BIEDENHARN: Rev. Mod. Phys. **24**, 258 (1952).

¹¹ DEVONS, S., u. L. J. B. GOLDFARB: Handbuch der Physik, Bd. XLII (Kernreaktionen III), S. 460

und die Dreiecksrelationen

$$\left. \begin{array}{ll} (l_1 b S_1) & (l'_1 l_1 k) \\ (l'_1 b' S_1) & (b' b k) \end{array} \right\} \quad (6)$$

Insbesondere folgt aus Gl. (4) für $k=0$ der totale Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_t = \int_{(4\pi)} W(\Theta) d\Omega. \quad (7)$$

Der Interferenzterm verschwindet für $k=0$ in Gl. (4) *nicht*, wenn $l_1=l'_1$; $l_2=l'_2$; $b=b'$. Durch Anwendung von (4) auf mehrere Resonanzen $E_r(b)$ resultiert der Koeffizient von P_k als Summe von Beiträgen einzelner Resonanzen sowie von Interferenzbeiträgen, wobei die Summation beschränkt wird durch die in (5) und (6) angegebenen Relationen. Der in diesem Sinne verstandene Ausdruck

$$W(\Theta) = \sum_{k=0}^4 a_k P_k(\cos \Theta)$$

für den berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitt wird durch Bezug auf den nullten Koeffizienten, also in der Form der Gl. (3) [mit $A_k = a_k/a_0$, ($k \geq 1$)] mit dem Experiment verglichen.

b) Die Reaktion $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$. Bekanntlich gelten für die Reaktion wegen $F^{19}(\frac{1}{2}^+)$; $O^{16}(0^+)$ (beide im Grundzustand) die einfachen Beziehungen für den Spin I des Compoundkerns:

$$l_1 = l_2 = I; \quad (-)^{l_1} = \pi,$$

damit sind die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Gl. (4) erfüllt. Ferner ist stets $S_1=0$ oder 1; $S_2=0$.

Zur Berechnung der in Gl. (4) auftretenden Amplitudenfaktoren g_{xSI} wurden für $F^{19}+p$ die bei CHRISTY und LATTER¹² berechneten Protonbreiten P_{pl} benutzt. Eine Berechnung der Coulomb-Funktionen $F_l(R)$, $G_l(R)$ mit $R=1,2 \cdot 10^{-13} \cdot (A_1^{\frac{1}{4}} + A_2^{\frac{1}{4}})$ nach Tabellen von BLOCH, HULL¹³ ergibt für $O^{16}+\alpha$ einen Transmissionskoeffizienten $\cong 1$ für $l=0, 1, 2$ und wenig energieabhängig (s. auch³). Es gelten daher die vereinfachenden Näherungen

$$F_p \sim P_{pl} G_p; \quad F_\alpha \cong \text{const}$$

und folglich für eine Resonanz b :

$$(F_p F_\alpha)_b \text{ proportional } P_{pl} G_b$$

¹² CHRISTY, R.F., u. R. LATTER: Rev. Mod. Phys. **20**, 185 (1948).

¹³ BLOCH, I., M.H. HULL jr., A.A. BROYLES, W.G. BOURICIUS, B.E. FREEMAN u. G. BREIT: Rev. Mod. Phys. **23**, 147 (1951).

mit $G_b = (G_p G_\alpha)_b$ „Produkt der reduzierten Breiten“. Hiernach ist G_b für isolierte Resonanzen größenordnungsmäßig in zunächst willkürlicher Einheit berechenbar nach der One-Level-Formel. Die in Gl. (4) vor den P_k stehenden Koeffizienten $(-)^{S_1-S_2} Z(l_1 b l'_1 b'; S_1 k) Z(l_2 b l'_2 b'; S_2 k)$

sind in Tabelle 2 und 3 angegeben. (Berechnet nach Tabellen von KENNEDY, SHARP¹⁴.)

Aus dem gemessenen Verlauf der Koeffizienten $A_k(E)$ in Fig. 1 kann man die folgenden qualitativen Aussagen machen:

a) A_2 und A_4 sind bei 0,72 MeV stark positiv und A_4 ist der Koeffizient der höchsten Ordnung. Daraus folgt für die Resonanz 0,72 MeV der Zustand 2^+ . Mit Berücksichtigung der

Koeffizienten aus Tabelle 3 folgt insbesondere für den Channel-Spin im Eingangskanal $S_1=0$; abgekürzt: 0,72 ($2^+, 0$)^{*}.

b) $A_2 \cong -1$ für $E \cong 0,65$ MeV bedeutet vermutlich eine Resonanz 0,65 ($1^-, 1$).

c) $A_1 \cong +1$ für $E \leq 0,4$ MeV bedeutet starke Interferenz von vermutlich breiten, sich überlagernden Resonanzen $E_0(0^+, 0)$ und $E_1(1^-, 0)$ mit $E_0, E_1 \cong 0,4$ MeV.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, die Annahmen (b) und (c) durch Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach oben beschriebenem

Tabelle 3. Winkelverteilungskoeffizienten für Interferenzterme für $F^{19}(p, \alpha_0) O^{16}$

I^π	I^π	S	P_1	P_2	P_3	P_4
0^+	1^-	0	3			
1^-	2^+	0	6		9	
		1	5,196		-5,196	
0^+	2^+	0		5		

Verfahren zu bestätigen. Es wurde zunächst versucht, den totalen und differentiellen Wirkungsquerschnitt nur mit den bisher identifizierten Resonanzen^{**} zwischen 0,72 und 2,58 MeV nach Gl. (4) zu berechnen (s. Tabelle 4, sowie AJZENBERG, LAURITSEN¹⁵). Das Ergebnis war negativ: Die Koeffizienten A_1 bis A_4 sind keineswegs darstellbar. Der so berechnete totale Wirkungsquerschnitt (s. Fig. 7, Kurve I) ist teilweise erheblich

^{*} Hier und im folgenden wird zur Vereinfachung bei Angabe von $S_1=0$ bzw. 1 jede Beimischung von $S_1=1$ bzw. 0 als vernachlässigbar angesehen, sofern nichts anderes angegeben.

^{**} Bei den Berechnungen erwiesen sich die Resonanzen 1,4 MeV und 2,58 MeV als vernachlässigbar.

¹⁴ KENNEDY, J. M., W. T. SHARP, B. J. SEARS u. M. G. HOYLE: Tables of Coefficients for Angular Distribution Analysis, Chalk River, Ontario 1954, CRT-556. AECL No. 97.

¹⁵ AJZENBERG, F., u. T. LAURITSEN: Rev. Mod. Phys. **27**, 77 (1955).

kleiner als der experimentell bestimmte. Ferner findet man für den Quotienten $\frac{\sigma_t(0,72)}{\sigma_t(0,50)} = \begin{cases} 7,7 \text{ exp.} \\ 18,8 \text{ theor.} \end{cases}$. Das heißt, die obige Annahme von Resonanzen im unteren Energiebereich würde zu einer besseren Anpassung an das Experiment führen.

Bezieht man nun nach dem Gesichtspunkt obiger Aussagen (b) und (c) zwei Resonanzen $E_1 = 0,4 \text{ (} 1^-, 0 \text{)}$; $E_2 = 0,65 \text{ (} 1^-, 1 \text{)}$ in die Berechnungen mit ein, so zeigt sich, daß man bei günstiger Wahl verschiedener freier Parameter zu angenähert richtigen Kurvenverläufen gelangt. Die freien Parameter für die Berechnung sind für jede der angenommenen Resonanzen deren genaue Lage E_r , Breite Γ_r und Wirkungsquerschnitt $\sigma_r(E_r)$. Ferner zeigten sich die Ergebnisse der Berechnung empfindlich gegen eine Variation des Mischungsverhältnisses t der Channel-Spins $S=1$ zu $S=0$ für die Resonanz 1,85 ($1^-, \frac{9}{2}$). Zur Ermittlung der günstigsten Parameter wurden alle nach Gl. (5), (6) möglichen Beiträge von Einzelresonanzen und Interferenzen berücksichtigt (s. unten Tabelle 5). Γ wurde im Bereich 0,1 bis 0,6 MeV variiert. Der Wirkungsquerschnitt

Tabelle 4. Die Resonanzen der Reaktion $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ bis 2,58 MeV

E_p (MeV)	Γ (MeV)	σ (mb)	$I\pi$
0,72	0,035	0,2	2^+
0,78	$< 0,010$	$> 0,3$	
0,84	0,025	0,5	0^+
(1,1	0,060	2)
1,37	0,054	46,5	2^+
1,72	0,142	54,7	0^+
1,85	0,132	77	1^-
(2,58	0,300	37,3	0^+)

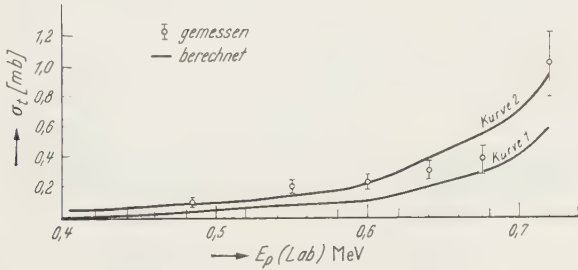


Fig. 7. Wirkungsquerschnitt $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$

der Resonanzen $\sigma_r(E_r)$ wird jeweils bestimmt durch den gemessenen σ_{exp} . Er liegt für E_1 in der Größenordnung 0,01 mb und für E_2 in der Größenordnung 0,1 mb. Für $t_{1,85}$ wurden die Werte 4,0 und 8,0 eingesetzt. Die Wahl der Vorzeichen der Amplitudenfaktoren g_{xSl} war widerspruchsfrei möglich. Ein Beispiel für die so berechneten Koeffizienten A_1, A_2, A_3 zeigt Fig. 8 (für A_4 s. unten). Als Ergebnis erhält man bei kleinen Energien ($E \cong 0,4$ MeV) für A_1 (berechnet) durchweg immer nur das $1/2$ -fache des experimentellen Wertes. Die Annahme einer weiteren Resonanz

$E_0(0^+, 0)$ für $E_0 = 0,4$ MeV kann bei kleinen Energien durch Interferenz mit $E_1(1^-, 0)$ das Anwachsen von A_1 bewirken. Fig. 9 ist ein Beispiel

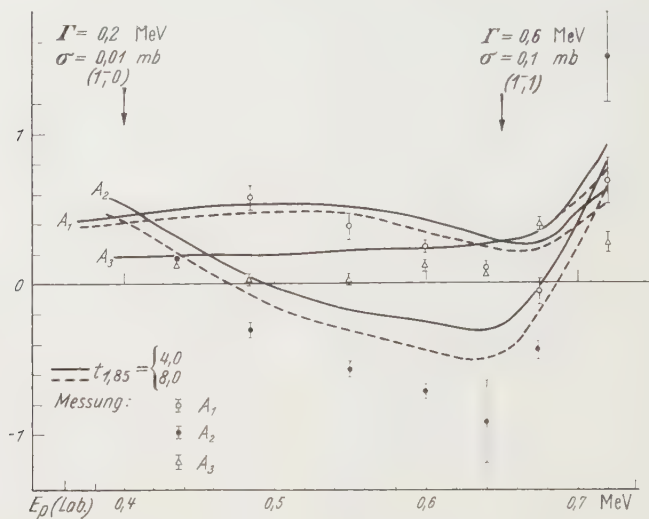


Fig. 8. Koeffizienten A_1, A_2, A_3 berechnet unter der Annahme je einer Resonanz bei 0,4 und 0,65 MeV

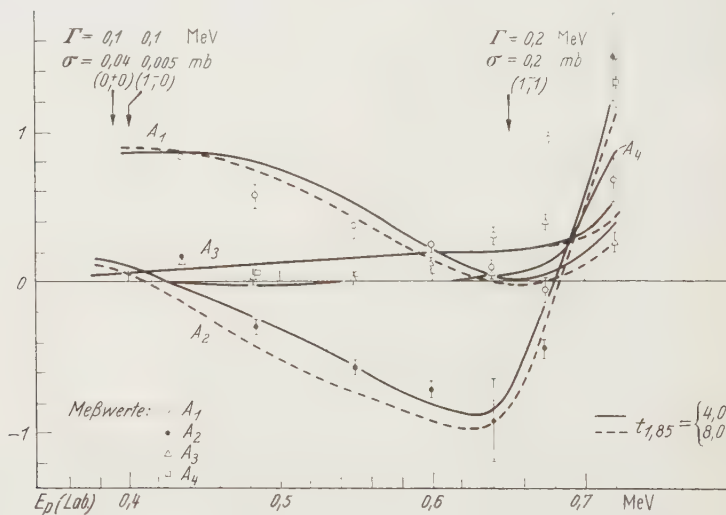


Fig. 9. Koeffizienten $A_k(E)$ berechnet unter der Annahme von zwei Resonanzen bei 0,4 MeV und einer Resonanz bei 0,65 MeV

für das Ergebnis weiterer Rechnungen, wobei als neue Parameter $E_0, \Gamma_0, \sigma_0(E_0)$ hinzutreten. Für $\sigma_{0,72}$ führte der Wert 0,3 mb zu einer besseren

Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden als der in Tabelle 4 aufgeführte Wert von 0,2 mb. Der Koeffizient A_4 , der hier mit angegeben ist, ändert sich bei den verschiedenen gerechneten Fällen nicht wesentlich. Er hat in grober Näherung den gewünschten Verlauf. Der totale Wirkungsquerschnitt stimmt für das angegebene Beispiel ebenfalls befriedi-

Tabelle 5. Übersicht über die zu den Koeffizienten $A_k(E)$ der Winkelverteilung von $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ beitragenden Einzelresonanzen und Interferenzterme

Koeffizient	Interferenzen $\{E_b, E_b'\}$	Einzelresonanzen
A_1	$\{1,85 (1^-, 1); 1,37 (2^+, 1)\}$ $\{0,78 (2^+, 1)\}$ $\{0,72 (2^+, 0)\}$ $\{1,85 (1^-, 0); 0,84 (0^+, 0)\}$ $\{1,72 (0^+, 0)\}$ $\{E_0 (0^+, 0); E_1 (1^-, 0)\}$ $\{1,85 (1^-, 0)\}$ $\{0,72 (2^+, 0)\}$ $\{E_1 (1^-, 0); 0,84 (0^+, 0)\}$ $\{1,72 (0^+, 0)\}$ $\{E_2 (1^-, 1); 1,37 (2^+, 1)\}$ $\{0,78 (2^+, 1)\}$	
A_2	$\{0,72 (2^+, 0); 1,72 (0^+, 0)\}$ $\{0,84 (0^+, 0)\}$ $\{1,85 (1^-, 0); E_1 (1^-, 0)\}$ $\{1,85 (1^-, 1); E_2 (1^-, 1)\}$ $\{E_0 (0^+, 0); 0,72 (2^+, 0)\}$	$0,72 (2^+, 0)$ $1,37 (2^+, 1)$ $1,85 (1^-, 0)$ $1,85 (1^-, 1)$ $E_1 (1^-, 0)$ $E_2 (1^-, 1)$
A_3	$\{1,85 (1^-, 1); 1,37 (2^+, 1)\}$ $\{1,85 (1^-, 0); 0,72 (2^+, 0)\}$ $\{E_1 (1^-, 0); 0,72 (2^+, 0)\}$ $\{E_2 (1^-, 1); 1,37 (2^+, 1)\}$	
A_4		$0,72 (2^+, 0)$ $0,78 (2^+, 1)$ $1,37 (2^+, 1)$

gend mit dem gemessenen überein (s. Fig. 7, Kurve 2). Im obigen Schema (Tabelle 5) sind für jeden Koeffizienten A_k die wesentlichen Beiträge von Einzelresonanzen und Interferenzen angegeben; für die ohnehin nur sehr schwache Resonanz 0,78 MeV wurde versuchsweise der Zustand $(2^+, 1)$ angenommen. (Interferenzen sind durch $\{E_b; E_b'\}$ angedeutet.)

In den so weit beschriebenen Rechnungen wurde für a_0 als Näherung die One-Level-Formel benutzt. Berücksichtigt man aber noch Interferenzen zwischen je zwei Resonanzen $(0^+, 0)$ sowie zwischen $(1^-, 0)$ und zwischen $(1^-, 1)$, so werden die Rechnungen weiter kompliziert. Die Rechnung

wurde in einigen Fällen durchgeführt, ergab jedoch nur geringe Korrekturen. Für das oben angeführte Beispiel treten dann die Kurvenverläufe für A_1 , A_2 , A_3 in Fig. 10 an die Stelle von Fig. 8. Für A_4 entsteht ebenfalls keine wesentliche Änderung.

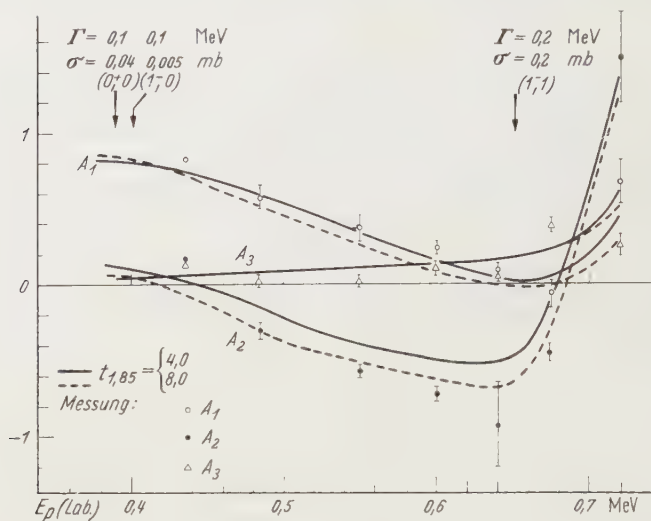


Fig. 10. Koeffizienten A_1 , A_2 , A_3 berechnet wie in Fig. 9 unter Berücksichtigung weiterer Korrekturen

5. Zusammenfassung

Im Energiebereich $E_p = 0,4$ bis $0,72$ MeV ergeben sich für die Reaktion $F^{19}(p, \alpha_0)O^{16}$ Winkelverteilungen, die mit früheren Ergebnissen von McLEAN, ELLETT, JACOBS bei den niedrigeren Spannungen und neueren Messungen von ISOYA, OHMURATA, MOMOTA bei $0,72$ MeV in guter Übereinstimmung sind, während sie von Messungen von RUBIN bei $0,72$ MeV stark abweichen. Bei der Ausgleichung kommen keine höheren Polynome als P_4 vor. Die Koeffizienten $A_k(E)$ zeigen im genannten Energiebereich einen außerordentlich charakteristischen Verlauf. Die Ergebnisse wurden genauer diskutiert mit Hilfe der Theorie der Winkelverteilung. Es wurde versucht, die Koeffizienten von A_k theoretisch darzustellen unter Berücksichtigung aller möglichen Interferenzen zwischen den zum totalen Wirkungsquerschnitt wesentlich beitragenden Resonanzen. Die Aufgabe konnte befriedigend gelöst werden nur dann, wenn man die Existenz von breiten, schwachen Resonanzen unterhalb von $0,7$ MeV annimmt. Die Analyse ergab:

1. Die Resonanz $0,72$ MeV hat Zustand 2^+ mit Channel-Spin $S=0$ im Eingangskanal.

2. Die Existenz zweier Zustände 0^+ und 1^- für $E_p \cong 0,4$ MeV. ($Ne^{20*} = 13,25$ MeV) und zwar:

1^- mit Channel-Spin $S=0$, $I_1=0,1$ MeV $\sigma_1=0,005$ mb

0^+ mit Channel-Spin $S=0$, $I_2=0,1$ MeV $\sigma_2=0,04$ mb.

Dabei muß man unter Umständen die Möglichkeit $\sigma_1=0,04$; $\sigma_2=0,005$ zulassen.

3. Die Existenz eines Zustands 1^- bei 0,65 MeV ($Ne^{20*} = 13,49$ MeV) mit Channel-Spin $S=1$ $I_3=0,2$ MeV $\sigma_3=0,2$ mb.

Die Lage der Resonanzen ist unsicher auf etwa 20 keV. Die Breite kann schwanken zwischen dem $1/2$ -fachen und Doppelten des angegebenen Wertes. σ ist unsicher auf etwa $\pm 50\%$.

Herrn Professor Dr. NEUERT danke ich für die Problemstellung und die Förderung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. G. SÜSSMANN und Herrn Dipl.-Phys. P. STICHEL danke ich für zahlreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung der Geräte zu Dank verpflichtet.

Aus dem Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Über Gruppengeschwindigkeit, Energiestromdichte und Energiedichte in der Röntgen- bzw. Lichtoptik der Kristalle

Von

E. H. WAGNER

(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

Studying the propagation of X-rays (or visible light) in perfect crystals, the well-known expression for the group velocity vector can be used and interpreted in terms of the dispersion (or index) surface. The group velocity vector, being normal to the dispersion surface in the point representing the appropriate wavefield, is shown to be proportional to the average of the Poynting vector observable macroscopically. The factor occurring in this relation is the averaged energy density of the electromagnetic field, which differs from the usual expression by a term proportional $\partial \epsilon / \partial \nu$ as a consequence of the frequency dependence assumed for the dielectric tensor ϵ .

1. Einleitung

Bestrahlt man einen idealen Kristall mit einem begrenzten Röntgenstrahlbündel in einer Interferenzrichtung, so läuft das Bündel innerhalb des Kristalls meist parallel zur reflektierenden Netzebenenschar. Aus den Experimenten hat zuerst C. C. MURDOCK¹ auf diesen Strahlweg geschlossen, G. BORRMANN² hat ihn in einer Reihe von Versuchen direkt demonstriert. Eine Theorie der Erscheinung hat M. VON LAUE³ gegeben, indem er den Poyntingschen Vektor für die monochromatischen und räumlich unbegrenzten Wellenfelder berechnete, mit denen die dynamische Theorie das elektromagnetische Feld im Kristall beschreibt.

Die Experimente werden mit begrenzten, nicht monochromatischen Bündeln ausgeführt. Will man die Ausbreitung eines solchen Bündels im Kristall direkt studieren ohne Verwendung des Poyntingschen Vektors, so muß man es durch ein Wellenpaket beschreiben. In der Röntgenoptik stellt man ein Wellenpaket zweckmäßig als Superposition von Wellenfeldern mit kontinuierlich variabler Frequenz und Ausbreitungsrichtung dar, in der Optik homogener Medien superponiert man entsprechend ebene Wellen: Man wählt also jeweils die monochromatischen, räumlich unbegrenzten Lösungen der betreffenden Wellengleichung als

¹ MURDOCK, C. C.: Phys. Rev. **45**, 117 (1934).

² BORRMANN, G.: Z. Physik **127**, 297 (1950). — Optik **10**, 405 (1953) und unveröffentlichte Aufnahmen. Vgl. auch M. v. LAUE³, und Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg 1952, S. 215.

³ LAUE, M. v.: Acta crystallogr. **5**, 619 (1952).

„Elemente“ des Wellenpakets. Für die Fortpflanzungsrichtung und -geschwindigkeit des Wellenpakets kann in beiden Fällen durch

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \text{grad}_{\mathbf{k}} \nu(\mathbf{k})$$

ein *Vektor der Gruppengeschwindigkeit* angegeben werden (ν = Frequenz, \mathbf{k} Ausbreitungsrichtung, $\text{grad}_{\mathbf{k}}$ bedeutet Differentiation im \mathbf{k} -Raum).

Der Gruppengeschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ zum Ausbreitungsvektor \mathbf{k} steht demnach senkrecht auf der durch den Punkt \mathbf{k} gehenden Fläche $\nu(\mathbf{k}) = \text{const}$ im \mathbf{k} -Raum, diese Fläche hat aber eine wohlbekannte physikalische Bedeutung: Bei Röntgenstrahlen nennt man sie *Dispersionsfläche*⁴, in der Kristalloptik des sichtbaren Lichts *Indexfläche*⁵ und in isotropen Medien *Ausbreitungskugel*.

Natürlich muß der Gruppengeschwindigkeitsvektor dieselbe Richtung haben wie der makroskopisch beobachtbare Mittelwert des Poynting-Vektors, wobei als Proportionalitätsfaktor die Energiedichte des Mediums auftritt — das soll hier gezeigt werden. Für die Elektronentheorie der Kristalle hat R. PEIERS⁶ schon 1929 einen analogen Satz bewiesen, der DE BROGLIEs Beziehung zwischen Teilchenenergie, Teilchengeschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) und Ausbreitungsvektor der Elektronenwellen entspricht⁷.

Sofern man sich ausschließlich für den Strahlweg und nicht für die Strahlggeschwindigkeit im Kristall interessiert, könnte man sich auf monochromatische Bündel beschränken. Aus der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen läßt sich dann ableiten, daß der gemittelte Poynting-Vektor senkrecht auf der Dispersionsfläche steht und daß sich die Wellenfelder in Richtung der Normalen zur Dispersionsfläche fortpflanzen — das haben N. KATO⁸ bzw. P. P. EWALD⁹ kürzlich gezeigt. Die Gruppengeschwindigkeit läßt sich auf diese Weise natürlich nicht definieren, außerdem sind die Voraussetzungen jener Beweise enger als bei

⁴ Nach P. P. EWALD: Ann. Physik (4) **54**, 519 (1917). Wir definieren hier die Dispersionsfläche als geometrischen Ort der vom Ursprung des \mathbf{k} -Raums ausgehenden Vektoren $+\mathbf{k}$ bei fester Frequenz. Diese auf E. FUES [Ann. Physik (5) **36**, 209 (1939)] zurückgehende Definition unterscheidet sich von der EWALDs um eine Inversion am Ursprung.

⁵ PÖCKELS, F.: Lehrbuch der Kristalloptik, S. 62. Leipzig 1906. Dort wird der Brechungsindex $n = (c/\nu) |\mathbf{k}|$ als Funktion der Richtung aufgetragen — der konstante Proportionalitätsfaktor c/ν ändert aber die Gestalt der Fläche nicht. Auf den Zusammenhang zwischen Dispersionsfläche und Indexfläche hat schon P. P. EWALD hingewiesen: Sommerfeld-Festschrift, S. 134. Leipzig: Hirzel 1928.

⁶ PEIERLS, R.: Z. Physik **53**, 255 (1929).

⁷ Vgl. hierzu E. H. WAGNER: Acta crystallogr. (im Erscheinen).

⁸ KATO, N.: Acta crystallogr. **11**, 885 (1958).

⁹ EWALD, P. P.: Acta crystallogr. **11**, 888 (1958).

uns: Die dynamische Theorie setzt bekanntlich voraus, daß die gitterperiodische dielektrische Polarisierbarkeit des Kristalls klein gegen 1 ist.

Wir hingegen werden nur Totalreflexion ausschließen und die Absorption vernachlässigen; wir nehmen an, daß die Dielektrizitätskonstante des Kristalls durch einen reellen, gitterperiodischen Tensor zweiter Stufe beschrieben werden kann¹⁰. Diese Annahme umfaßt sowohl die Röntgenoptik wie die Kristalloptik: Für Röntgenstrahlen zeigt der Kristall eine so geringe optische Dichte, daß man zwischen elektrischer Feldstärke, dielektrischer Verschiebung und erregender Feldstärke im Lorentzschen Sinn nicht unterscheiden muß; die Dielektrizitätskonstante wird dann eine skalare, periodische Ortsfunktion. Im Bereich des sichtbaren Lichts ist diese Unterscheidung zwar notwendig, aber die Wellenlänge ist groß gegen die Gitterkonstante. Man erhält deshalb für jede Polarisationsrichtung nur eine starke Welle im Kristallinnern und einen räumlich konstanten Tensor zweiter Stufe für die Dielektrizitätskonstante (P. P. EWALD, Sommerfeld-Festschrift loc. cit.⁵).

2. Zur Gruppengeschwindigkeit von Röntgenwellenfeldern

Wir beschreiben das elektromagnetische Feld im Kristall durch die Feldstärken und wollen unter

$$\mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) \exp 2\pi i \nu t \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{H}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) \exp 2\pi i \nu t \quad (1)$$

ein durch den reellen Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} gekennzeichnetes, monochromatisches und räumlich unbegrenztes Wellenfeld verstehen. Dessen komplexe Amplituden $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k})$ bzw. $\mathfrak{H}(\mathbf{r}, \mathfrak{k})$ genügen den zeitfreien Maxwell-Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{E} &= -(2\pi i \nu / c) \mathfrak{H} \\ \text{rot } \mathfrak{H} &= +(2\pi i \nu / c) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathfrak{E}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

sie haben die Form einer Bloch-Funktion

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) &= e^{-2\pi i \mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}), & \mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j, \mathfrak{k}) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) \\ \mathfrak{H}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) &= e^{-2\pi i \mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}), & \mathbf{H}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j, \mathfrak{k}) &= \mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit gitterperiodischen Vektoren \mathbf{E} und \mathbf{H} , \mathbf{a}_j ist ein Gittervektor. Die Dielektrizitätskonstante

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, \nu) = \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}, \nu) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j, \nu) \quad (4)$$

sei ein reell-symmetrischer, gitterperiodischer und frequenzabhängiger Tensor zweiter Stufe (\sim bedeutet transponiert). Bekanntlich werden die Maxwell-Gleichungen (2) nur dann durch die Wellenfelder (3) gelöst,

¹⁰ Nach G. MOLIÈRE: Ann. Physik (5) **24**, 391 (1935); dort wird dieser Ansatz eingehend diskutiert.

wenn deren Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} und Frequenz ν der Gleichung der Dispersionsfläche genügen; wir schreiben ihre Lösungen in der Form

$$\nu = \nu(\mathfrak{k}), \quad (5)$$

dann stellt die Funktion

$$\nu(\mathfrak{k}) = \nu_0 = \text{const} \quad (6)$$

eine Schale der Dispersionsfläche dar.

Ersetzt man z. B. die Gln. (2) wie in der dynamischen Theorie durch ein unendliches lineares homogenes Gleichungssystem für die Fourier-Koeffizienten von $\mathfrak{S}(\mathbf{r}, \mathfrak{k})$ ¹¹, so muß die unendliche Determinante dieses Systems verschwinden — das ist die Gleichung der Dispersionsfläche. Üblicherweise löst man sie unter geeigneten Näherungen, indem man zwei Komponenten k_x , k_y von \mathfrak{k} vorgibt und k_z aus dieser Gleichung als Funktion von k_x , k_y und ν berechnet. Für N starke Partialwellen erhält man so $2N$ verschiedene Werte von k_z , d. h. $2N$ Schalen der Dispersionsfläche.

Wir denken uns statt dessen die Gleichung der Dispersionsfläche bei vorgegebenem \mathfrak{k} nach ν aufgelöst. Die Lösungen dieser Gleichung sind dann periodische Funktionen im reziproken Gitter

$$\nu(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m) = \nu(\mathfrak{k}), \quad (5a)$$

da das Gleichungssystem der Fourier-Koeffizienten von $\mathfrak{S}(\mathbf{r}, \mathfrak{k})$ gegen die Substitution $\mathfrak{k} \rightarrow \mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m$ invariant ist (\mathfrak{b}_m ein Vektor im reziproken Gitter). Zu einem endlichen Näherungssystem für N starke Partialwellen erhält man $2N$ verschiedene Werte von ν^2 ; in Analogie zum Bändermodell der Kristallelektronen wollen wir sie als „Bänder“ der Funktion $\nu(\mathfrak{k})$ bezeichnen. Da wir uns stets nur mit einem einzigen Band befassen werden, können wir auf eine Numerierung verzichten.

Wir beschreiben nun ein Röntgenstrahlbündel durch Superposition von Wellenfeldern (1), die alle zum selben Band der Funktion $\nu(\mathfrak{k})$ gehören:

$$\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) = \int a(\mathfrak{k}) \mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) e^{2\pi i \nu(\mathfrak{k}) t} d^3 \mathfrak{k}, \quad (7)$$

die entsprechende Superposition für \mathfrak{S} brauchen wir gar nicht anzuschreiben. Die Funktion $a(\mathfrak{k})$ ist willkürlich, sie soll nur in einem gewissen Bereich des \mathfrak{k} -Raums merklich von Null verschieden sein. Das Bündel (7) beschreibt jedenfalls ein im Kristall mögliches, nicht-monochromatisches und räumlich begrenztes elektromagnetisches Feld. (Die Fortsetzung eines von außen auf den Kristall einfallenden Primärbündels würde jedoch im allgemeinen die Superposition von mehreren Bündeln der Form (7) zu verschiedenen Bändern der Funktion $\nu(\mathfrak{k})$ erfordern — darum brauchen wir uns hier nicht zu kümmern.)

Um die Fortpflanzung des Bündels (7) zu studieren, setzen wir die Fourier-Entwicklung

$$\mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{k}) = \sum_m \mathbf{E}_m(\mathfrak{k}) \exp[-2\pi i (\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m) \cdot \mathbf{r}] \quad (8)$$

¹¹ Vgl. M. v. LAUE: Röntgenstrahlinterferenzen, 2. Aufl., §26. Leipzig 1948.

Berücksichtigt man die Transversalität der Partialwellen nach E. FUES [Z. Physik **109**, 236 (1938)], so erhält man $2N$ lineare Gleichungen für N starke Partialwellen mit je zwei Polarisationsrichtungen.

ein und erhalten eine Reihe von Wellenpaketen mit ebenen Wellen als „Elementen“

$$\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \int a(\mathfrak{f}) \mathbf{E}_m(\mathfrak{f}) e^{-2\pi i [(\mathfrak{f} + \mathfrak{b}_m) \cdot \mathbf{r} - \nu(\mathfrak{f}) t]} d^3 \mathfrak{f}. \quad (9)$$

Nun wenden wir die auf LORD KELVIN zurückgehende *Methode der stationären Phase* auf das m -te Integral an¹²; \mathbf{r} bzw. t seien feste, hinreichend große Zahlen (verglichen mit Wellenlänge bzw. Schwingungsdauer). Im \mathfrak{f} -Raum gibt es nun eine Stelle \mathfrak{f}' , an der die Phase $[(\mathfrak{f} + \mathfrak{b}_m) \cdot \mathbf{r} - \nu(\mathfrak{f}) t]$ des Integranden stationär ist; \mathfrak{f}' bestimmt sich aus dem Verschwinden des im \mathfrak{f} -Raum zu bildenden Gradienten der Phase, d. h. aus

$$\mathbf{r} = \text{grad}_{\mathfrak{f}} \nu(\mathfrak{f}) t \big|_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}'} \quad (10)$$

Die Amplituden $a(\mathfrak{f}) \mathbf{E}_m(\mathfrak{f})$ der einzelnen Partialwellen addieren sich ohne gegenseitige Schwächung durch Interferenz nur in der engsten Umgebung der Stelle \mathfrak{f}' , von dort kommt also der Hauptbeitrag zum m -ten Integral. Da \mathfrak{f}' nach (10) von m unabhängig ist, gilt dies gleichermaßen für *alle* Integrale m und damit auch für $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t)$.

Das heißt aber, daß das Bündel $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, t)$ im vorgegebenen Raum-Zeit-Punkt \mathbf{r}, t praktisch denselben Schwingungszustand hervorruft wie das monochromatische Wellenfeld $a(\mathfrak{f}') \mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{f}')$. Das gilt für alle Raum-Zeit-Punkte auf der „Bahnkurve“ (10), die mit der Geschwindigkeit

$$\mathbf{v}(\mathfrak{f}') = \text{grad}_{\mathfrak{f}} \nu(\mathfrak{f}) \big|_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}'} \quad (11)$$

durchlaufen wird. Wir schließen daraus, daß der Vektor $\mathbf{v}(\mathfrak{f}')$ die Gruppengeschwindigkeit des Wellenfelds $\mathfrak{E}(\mathbf{r}, \mathfrak{f}')$ angibt*, gemäß Gl. (6) steht er senkrecht auf der zugehörigen Schale der Dispersionsfläche.

3. Der Zusammenhang zwischen Gruppengeschwindigkeit und gemittelter Energiestromdichte

Wir betrachten zwei Wellenfelder nach Gl. (3) mit Ausbreitungsvektoren \mathfrak{k}_1 und \mathfrak{k}_2 , die zum selben Band der Funktion $\nu(\mathfrak{f})$ gehören. Zur

* Der Begriff „Gruppengeschwindigkeit eines Wellenfelds“ ist hier so zu verstehen, daß man zunächst durch Integration über eine kleine Umgebung der Stelle \mathfrak{f}' ein Wellenpaket bildet und hinterher diese Umgebung auf einen Punkt zusammenschrumpfen läßt. Im selben Sinn sind auch die Begriffe Energiedichte und Energiestromdichte eines Wellenfelds zu verstehen, die wir im folgenden benutzen werden.

¹² Bei eindimensionalen Integralen ist die Methode der stationären Phase bekanntlich nur ein Spezialfall der Debyeschen Sattelpunktmethode, vgl. L. BRILLOUIN: Ann. Physik (4) **44**, 203 (1914). Mit letzterer werden solche Integrale mathematisch streng durch asymptotische Reihen für große Parameterwerte (hier \mathbf{r} und t) dargestellt. Diese mathematische Strenge läßt sich offenbar nicht auf mehrdimensionale Integrale übertragen, die Methode der stationären Phase hat hier einen mehr physikalisch-heuristischen Charakter.

Abkürzung lassen wir die Argumente r, f der einzelnen Funktionen weg, d.h. wir schreiben

$$\mathfrak{E}(r, f_1) = \mathfrak{E}_1, \quad v(f_1) = v_1, \quad \varepsilon(r, v_1) = \varepsilon_1 \quad \text{usw.}$$

Für beide Felder gelten entsprechend indizierte Maxwell-Gleichungen (2), aus diesen folgt

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{H}_1 \cdot \text{rot } \mathfrak{E}_2^* - \mathfrak{E}_2^* \cdot \text{rot } \mathfrak{H}_1 &= \text{div} [\mathfrak{E}_2^* \times \mathfrak{H}_1] \\ &= (2\pi i/c) \{v_2 \mathfrak{H}_2^* \cdot \mathfrak{H}_1 - \mathfrak{E}_2^* \cdot v_1 \varepsilon_1 \cdot \mathfrak{E}_1\}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Zu diesem Ausdruck addieren wir den konjugiert komplexen mit vertauschten Indizes, wobei wir von der Symmetrie des Tensors ε Gebrauch machen:

$$\left. \begin{aligned} \text{div} \{ \mathfrak{E}_2^* \times \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{E}_1 \times \mathfrak{H}_2^* \} \\ = - (2\pi i/c) \{ \mathfrak{E}_2^* \cdot (v_1 \varepsilon_1 - v_2 \varepsilon_2) \cdot \mathfrak{E}_1 + (v_1 - v_2) \mathfrak{H}_2^* \cdot \mathfrak{H}_1 \}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung verschwindet für $f_1 = f_2 = f$, es gilt

$$\text{div } \mathfrak{E} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{E} = (c/16\pi) \{ \mathfrak{E}^* \times \mathfrak{H} + \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}^* \}. \quad (14)$$

$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(r, f)$ ist das Zeitmittel des Poynting-Vektors zum Wellenfeld f .

Nun nehmen wir an, daß f_1 und f_2 nur wenig verschieden sind, d.h. wir setzen

$$f_1 = f + \delta f, \quad f_2 = f,$$

entwickeln Gl. (13) nach Potenzen von δf und behalten nur die linearen Glieder bei. Dazu muß man auf der linken Seite von (13) die Feldvektoren entwickeln, wobei man nach Gl. (3)

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}(r, f + \delta f) = (1 - 2\pi i \delta f \cdot r) \mathfrak{E} + e^{-2\pi i f \cdot r} (\delta f \cdot \text{grad}_f) \mathbf{E}$$

mit

$$\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}(r, f) = \mathfrak{E} = e^{-2\pi i f \cdot r} \mathbf{E}$$

und die analogen Formeln für \mathfrak{H} einzusetzen hat. Nach Multiplikation mit $(c/16\pi)$ folgt dann aus (13) unter Berücksichtigung von (14)

$$\left. \begin{aligned} &- 2\pi i \text{div} \{ (\delta f \cdot r) \mathfrak{E} \} + \\ &+ (c/16\pi) \text{div} \{ \mathbf{E}^* \times (\delta f \cdot \text{grad}_f \mathbf{H}) + (\delta f \cdot \text{grad}_f \mathbf{E}) \times \mathbf{H}^* \} \\ &= - 2\pi i (\delta f \cdot \text{grad}_f v) \frac{1}{16\pi} \left\{ \mathfrak{E}^* \cdot \left(\frac{\partial}{\partial v} v \varepsilon \right) \cdot \mathfrak{E} + \mathfrak{H}^* \cdot \mathfrak{H} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wobei man im ersten Term auf der linken Seite wegen (14) auch

$$\text{div} \{ (\delta f \cdot r) \mathfrak{E} \} = \mathfrak{E} \cdot \text{grad} (\delta f \cdot r) = \delta f \cdot \mathfrak{E}$$

schreiben kann. Nun mitteln wir die ganze Gl. (15) über eine Elementarzelle des Kristalls; dann fällt der zweite Term auf der linken Seite weg,

da das Zellenmittel der Divergenz eines periodischen Vektors verschwindet. Das Resultat

$$\delta f \cdot \bar{\bar{\Xi}} = (\delta f \cdot \text{grad}_t v) \frac{1}{16\pi} \left\{ \overline{\mathfrak{E}^* \cdot \left(\frac{\partial}{\partial v} v \mathfrak{E} \right) \cdot \mathfrak{E}} + \overline{\mathfrak{H}^* \cdot \mathfrak{H}} \right\}$$

gilt offenbar für ganz beliebige δf , es besagt deshalb, daß der *räumlich und zeitlich gewittelte Vektor der Energiestromdichte $\bar{\bar{\Xi}}$ dem Gruppengeschwindigkeitsvektor v [Gl. (11)] proportional ist:*

$$\boxed{\bar{\bar{\Xi}} = v \bar{\bar{W}}} \quad (16)$$

Der Proportionalitätsfaktor

$$\bar{\bar{W}} = \frac{1}{16\pi} \left\{ \overline{\mathfrak{E}^* \cdot \left(\frac{\partial}{\partial v} v \mathfrak{E} \right) \cdot \mathfrak{E}} + \overline{\mathfrak{H}^* \cdot \mathfrak{H}} \right\} = \frac{1}{8\pi} \overline{\mathfrak{E}^* \cdot \left(\mathfrak{E} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial v} \right) \cdot \mathfrak{E}} \quad (17)$$

ist der über eine Elementarzelle gemittelte Zeitmittelwert der Energiedichte des Wellenfelds f im dispergierenden Medium^{*}. Die zweite Form folgt mit Gl. (12), die für $f_1 = f_2 = f$ nach Mittelung über eine Elementarzelle

$$\overline{\mathfrak{H}^* \cdot \mathfrak{H}} = \overline{\mathfrak{E}^* \cdot \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{E}} \quad (18)$$

liefert, da auf der linken Seite in diesem Fall wieder die Divergenz eines periodischen Vektors steht. Warum in einem dispergierenden Medium noch der zu $\partial \mathfrak{E} / \partial v$ proportionale Term zu der gewohnten Form des Zeitmittelwertes der Energiedichte hinzutritt, wird im Anhang erläutert¹³. Für die dynamische Theorie der Röntgeninterferenzen ist dieser Term allerdings belanglos: In dieser braucht man ja \mathfrak{D} und \mathfrak{E} ohnehin nicht zu unterscheiden, darf also in Gl. (17) einfach $\mathfrak{E} = \mathbf{1}$ setzen.

Herrn Professor M. von LAUE danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und für eine Reihe von wertvollen Ratschlägen zu diesem Thema.

Anhang: Die Energiedichte des elektrischen Feldes in einem dispergierenden Medium^{**}

Unmittelbar liefert die Maxwellsche Theorie zunächst nur die zeitliche Änderung der elektrischen Energiedichte

$$\dot{W}_e = (1/4\pi) (\text{Re } \mathfrak{E}(t)) \cdot (\text{Re } \dot{\mathfrak{D}}(t)) \quad (\text{A.1})$$

* Vgl. Fußnote * auf S. 356.

** In diesem Anhang darf der dielektrische Tensor in beliebiger Weise vom Ort abhängen, die Bedeutung der Symbole für die Feldgrößen ist daher entsprechend verallgemeinert. Außerdem ist hier die *Existenz* einer Absorption wesentlich; sie sei jedoch so schwach, daß wir sie nicht explizit berücksichtigen müssen.

¹³ Einen entsprechenden Term liefert auch die phänomenologische Theorie der Ultraschwingungen in Ionenkristallen, vgl. H. PELZER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 365 (1951). Mit Hilfe des dort benutzten speziellen Dispersionsgesetzes läßt sich H. PELZERs Resultat aus unsrer Gl. (17) ableiten.

(Re = Realteil). Die bei der zeitlichen Integration von \dot{W}_e auftretende Integrationskonstante ist offenbar dadurch bestimmt, daß W_e verschwinden muß, wenn in einem hinreichend großen Zeitintervall das gesamte elektrische Feld (\mathfrak{E} und \mathfrak{D}) verschwindet. In einem nicht dispergierenden Medium ist die Integration wegen des linearen Zusammenhangs zwischen $\mathfrak{D}(t)$ und $\mathfrak{E}(t)$ für beliebige Zeitabhängigkeit der Felder in bekannter Weise leicht auszuführen.

Ein dispergierendes Medium jedoch zeigt eine *Nachwirkung*; zur Ermittlung von $\mathfrak{D}(t)$ ist die Kenntnis der Werte $\mathfrak{E}(t')$ für alle $t' \leq t$ erforderlich, der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{D}(t)$ und $\mathfrak{E}(t')$ wird durch einen linearen Integraloperator vermittelt. Der einfache lineare Zusammenhang besteht nur noch zwischen den Amplituden monochromatischer Schwingungen

$$\mathfrak{D}(\nu) = \varepsilon(\nu) \cdot \mathfrak{E}(\nu), \quad (\text{A.2})$$

wobei $\mathfrak{D}(\nu)$ und $\mathfrak{E}(\nu)$ auch begrenzte monochromatische Bündel beschreiben können. Für monochromatische Schwingungen bleibt jedoch die oben erwähnte Integrationskonstante und damit auch der Zeitmittelwert \overline{W}_e über eine Periode unbestimmt wegen der unbegrenzten Dauer dieser Schwingung. Man müßte diesen also eigentlich mit einem nahezu monochromatischen Wellenpaket berechnen, das für $t \rightarrow \pm \infty$ verschwindet.

Es genügt aber schon, wenn wir statt dessen nur zwei Schwingungen mit nahezu gleicher Frequenz betrachten:

$$\mathfrak{E}(t) = \frac{1}{2} (\mathfrak{E}_1 \exp 2\pi i \nu_1 t + \mathfrak{E}_2 \exp 2\pi i \nu_2 t). \quad (\text{A.3})$$

Die beiden Schwingungen addieren sich für kleine t im Schwebungsmaximum

$$\mathfrak{E}(t) = \mathfrak{E}_2 \exp 2\pi i \nu_2 t + o(\nu_1 - \nu_2) \quad \text{für} \quad (\nu_1 - \nu_2) t \ll 1.$$

$\mathfrak{E}(t)$ ist dann praktisch nicht von einer monochromatischen Schwingung zu unterscheiden, wenn nur die Differenz $\nu_1 - \nu_2$ hinreichend klein ist (o gibt die Größenordnung der vernachlässigten Terme an). Für

$$t \sim -T \quad \text{mit} \quad (\nu_1 - \nu_2) T = \frac{1}{2}$$

dagegen sind die beiden Schwingungen in Gegenphase und löschen sich aus, also wird

$$\mathfrak{E}(t) = o(\nu_1 - \nu_2) \quad \text{für} \quad (t + T)(\nu_1 - \nu_2) \ll 1$$

und genau dieselben Abschätzungen gelten für

$$\mathfrak{D}(t) = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 \mathfrak{E}_1 \exp 2\pi i \nu_1 t + \varepsilon_2 \mathfrak{E}_2 \exp 2\pi i \nu_2 t) \quad (\text{A.4})$$

und für $\dot{\mathfrak{D}}(t)$. Damit kann man aber schließen, daß für die angegebene Umgebung von $t \sim -T$ auch die Energiedichte schließlich mit $\nu_1 - \nu_2$ verschwindet. Man muß nur $\nu_1 - \nu_2$ so klein wählen, daß eine eventuelle Nachwirkung des vorangehenden Schwebungsmaximums ($t \sim -2T$) für $t \sim -T$ infolge der Absorption abgeklungen ist.

Das heißt aber, daß man die Integrationskonstante für ein monochromatisches Feld bestimmen kann, indem man mit (A.3) und (A.4) die Energiedichte aus

$$W_e(t, \nu) = \lim_{\nu_1 \rightarrow \nu_2 = \nu} \int_{-T}^t \dot{W}_e(t, \nu_1, \nu_2) dt \quad (\text{A.5})$$

berechnet, wobei

$$\begin{aligned} \dot{W}_e(t, \nu_1, \nu_2) = & -\frac{1}{32} \{ i \mathfrak{E}_1^* \cdot \nu_1 \mathfrak{E}_1 \cdot \mathfrak{E}_1 + i \mathfrak{E}_2^* \cdot \nu_2 \mathfrak{E}_2 \cdot \mathfrak{E}_2 + i \mathfrak{E}_2^* \cdot \nu_1 \mathfrak{E}_1 \cdot \mathfrak{E}_1 e^{2\pi i (\nu_1 - \nu_2) t} + \\ & + i \mathfrak{E}_1^* \cdot \nu_2 \mathfrak{E}_2 \cdot \mathfrak{E}_2 e^{-2\pi i (\nu_1 - \nu_2) t} + i \mathfrak{E}_1 \cdot \nu_1 \mathfrak{E}_1 \cdot \mathfrak{E}_1 e^{4\pi i \nu_1 t} + i \mathfrak{E}_2 \cdot \nu_2 \mathfrak{E}_2 \cdot \mathfrak{E}_2 e^{4\pi i \nu_2 t} + \\ & + \mathfrak{E}_2 \cdot (\nu_1 \mathfrak{E}_1 + \nu_2 \mathfrak{E}_2) \cdot \mathfrak{E}_1 e^{2\pi i (\nu_1 + \nu_2) t} + \text{c. c.} \} \end{aligned}$$

einzusetzen ist (c. c. steht für die konjugiert komplexen Terme, die noch hinzuzudenken sind). Die beiden ersten Terme heben sich mit den konjugiert komplexen zusammen weg, da sie rein imaginär sind, den 3. fassen wir mit dem konjugiert komplexen des 4. zusammen und umgekehrt. Die Integration liefert dann

$$\begin{aligned} W_e(t, \nu_1, \nu_2) = & \frac{1}{64\pi} \left\{ \mathfrak{E}_1^* \cdot \frac{\nu_1 \mathfrak{E}_1 - \nu_2 \mathfrak{E}_2}{\nu_1 - \nu_2} \cdot \mathfrak{E}_1 (e^{2\pi i (\nu_1 - \nu_2) t} - e^{-2\pi i (\nu_1 - \nu_2) T}) + \right. \\ & + \mathfrak{E}_2^* \cdot \frac{\nu_1 \mathfrak{E}_1 - \nu_2 \mathfrak{E}_2}{\nu_1 - \nu_2} \cdot \mathfrak{E}_2 (e^{-2\pi i (\nu_1 - \nu_2) t} - e^{+2\pi i (\nu_1 - \nu_2) T}) + \\ & + \left[\frac{1}{2} \mathfrak{E}_1 \cdot \mathfrak{E}_1 \cdot \mathfrak{E}_1 (e^{4\pi i \nu_1 t} - e^{-4\pi i \nu_1 T}) + \frac{1}{2} \mathfrak{E}_2 \cdot \mathfrak{E}_2 \cdot \mathfrak{E}_2 (e^{4\pi i \nu_2 t} - e^{-4\pi i \nu_2 T}) + \right. \\ & \left. \left. + \mathfrak{E}_2 \cdot \frac{\nu_1 \mathfrak{E}_1 + \nu_2 \mathfrak{E}_2}{\nu_1 + \nu_2} \cdot \mathfrak{E}_1 (e^{2\pi i (\nu_1 + \nu_2) t} - e^{-2\pi i (\nu_1 + \nu_2) T}) + \text{c. c.} \right] \right\} \end{aligned}$$

c. c. bezieht sich nun nur noch auf die eckigen Klammern. Der Grenzübergang $\nu_1 \rightarrow \nu_2 = \nu$ ist so auszuführen, daß

$$\begin{aligned} (\nu_1 - \nu_2) t &\rightarrow 0 & \text{oder} & & \nu_1 t &\rightarrow \nu t \\ (\nu_1 - \nu_2) T &\rightarrow \frac{1}{2} & \text{oder} & & \nu_1 T &\rightarrow \nu T + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

geht, man erhält damit

$$\begin{aligned} W_e(t, \nu) = & \frac{1}{16\pi} \left\{ \mathfrak{E}^* \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \nu} \nu \mathfrak{E} \right) \cdot \mathfrak{E} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{E} e^{4\pi i \nu t} + \frac{1}{2} \mathfrak{E}^* \cdot \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{E}^* e^{-4\pi i \nu t} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Der zeitliche Mittelwert der elektrischen Energiedichte eines monochromatischen Feldes in einem dispersierenden Medium hat also ganz allgemein die in Gl. (17) benutzte Form.

Aus dem Institut für Gasentladungsphysik der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Greifswald

Zur Anwendung der Schottkyschen Diffusionstheorie auf Entladungen mit mehreren Ionenarten und angeregten Neutralteilchen

Von
J. WILHELM

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Dezember 1958)

Allgemeine Betrachtungen über die in Längsrichtung homogene Säule einer Glimmentladung zeigen, daß die Diffusionstheorie beim Vorhandensein mehrerer Arten von Ionen und angeregter Neutralteilchen mit konstanten Trägerbewegungs- und Trägerbilanzkoeffizienten stets dann immer durch bekannte Funktionen lösbar ist, wenn proportionale Konzentrationsverteilung über den Querschnitt vorliegt. Überlegungen hinsichtlich der auftretenden Integrationskonstanten ergeben, daß — soweit man sich im Rahmen analytischer Lösungen bewegt — dies dann und nur dann der Fall ist, wenn die Konzentrationsverhältnisse in der Entladungsmitte in ganz bestimmter Weise durch die Koeffizienten der Trägerbewegung und diejenigen der Bilanzverhältnisse festgelegt werden. Allgemeinere Lösungen ergeben sich durch Abweichung hiervon bzw. durch solche nichtanalytischen Charakters. Dies wird an zwei einfachen Beispielen von Entladungen mit mehreren Ionenarten veranschaulicht.

Einleitung

Die Diffusionstheorie, wie sie von SCHOTTKY [1] für die in Längsrichtung homogene positive Säule einer Glimmentladung entwickelt worden ist, hat eine umfangreiche Anzahl von Erweiterungen erfahren. Die wichtigsten Richtungen solcher Verallgemeinerungen lassen sich stichwortartig folgendermaßen aufzählen: 1. Druckabhängigkeit im Sinne der Aufstellung einer Freifalltheorie, wenn die mittlere freie Weglänge der Träger nicht mehr klein gegenüber den Rohrdimensionen ist [2], [3]. 2. Stromabhängigkeit: Längsgradient und Elektronentemperatur, die man über die Aufstellung einer Energiebilanz [1] bzw. mit Hilfe der Maxwell-Verteilung erhält [4], sind im Rahmen der Schottky-Näherung unabhängig vom Strom; eine solche Abhängigkeit folgt erst durch Einführung von Stufenprozessen [5] bis [8]. Bei hohen Stromstärken müssen die Lorentz-Kraft als Wirkung des Eigenmagnetfeldes [9] bzw. relativistische Effekte [10] berücksichtigt werden. Im Bereich sehr kleiner Stromdichten erfolgt der Übergang zur subnormalen Säule bei Verletzung der Quasineutralität [11], [12], [13]. 3. Stationarität: Verallgemeinerung einerseits hinsichtlich aperiodischer Prozesse wie Einschalt- und Abklingvorgänge [14], [15], andererseits mit dem Ziel der

Erfassung periodischer Dichtewellen zur Erklärung laufender Schichten [16], [17], [18]. 4. Magnetfeld: Seitliche Verschiebung des Entladungszentrums infolge des einwirkenden transversalen Feldes [19]; Absinken der Wandverluste, von Längsgradient und Elektronentemperatur im longitudinalen Magnetfeld [20]. 5. Einfluß von thermischer Inhomogenität [21], [22], feldabhängiger Ionenbeweglichkeit [23] und radialer Randbedingung [21], [24] bis [26] auf die Schottky-Säule. 6. Trägerbilanz und Anzahl der Trägerarten: Mitberücksichtigung von Volumenrekombination und quadratischer Ionisation im Rahmen der Schottky-Theorie [5] bis [8]; Zulassung negativer Ionen [27], [28] bzw. mehrerer Arten positiver Ionen [29], [30] bei entsprechender Erweiterung der Trägerbilanz; Beschreibung der Säule als ein im unvollständigen thermischen Gleichgewicht befindlichem System von Elektronen, Ionen, Photonen und Atomen zur Berechnung von Elektronentemperatur und Längsgradient, sowie zur Beantwortung von Fragen über Besetzung von angeregten Zuständen, Intensität von Spektrallinien usw. [31].

A. Grundsätzliche Bemerkungen zur Verallgemeinerung der Diffusionstheorie auf Entladungen mit mehreren Ionenarten und angeregten Neutralteilchen

Die nachfolgenden Überlegungen sind unter dem letzten Punkt einzuordnen, nämlich als ein Beitrag zur Verallgemeinerung der Diffusionstheorie auf mehrere Ionenarten, wobei die Betonung auf der Integration der Differentialgleichungen und Berechnung der Konzentrationsverteilung über den Querschnitt liegt. Es werden im übrigen die üblichen Voraussetzungen: Axiale Homogenität, Ambipolarität, Quasineutralität sowie Konstanz der Trägerbewegungs- und Bilanzkoeffizienten beibehalten. Dabei wird der insbesondere erforderliche konstante Längsgradient für den hier behandelten Fall aus Vorstellungen über die Transportaufgabe der Säule entwickelt: Sieht man nämlich die Aufgabe der Säule darin, daß sie die Ladungsträger über eine große Strecke der Entladung transportiert und zwar mit möglichst geringem Aufwand, so müssen sich die Bilanzverhältnisse in dem Sinne einstellen, daß durch den Überschuß der Volumenprozesse gerade die unvermeidlichen Wandverluste gedeckt werden. Es existiert dann also kein zusätzlicher Trägerüberschuß aus den Volumenprozessen, welcher in axialer und keiner der — insbesondere wenn die Wände frei von Diskontinuitäten sind — zusätzlich zur Wand abtransportiert wird. Mathematisch kann dies durch die Beziehungen

$$\frac{\partial j_{vz}}{\partial z} = 0, \quad (1a) \quad \frac{\partial j_{vr}}{\partial z} = 0 \quad (1b)$$

wiedergegeben werden, die den Stromdichten in Längs- bzw. Querrichtung auferlegt sind. Offensichtlich sind diese Bedingungen völlig frei von

irgendwelchen Beschränkungen hinsichtlich Trägeranzahl, Raumladungsverhältnissen und den explizit mitwirkenden Bilanzprozessen. Bei ihrer Voraussetzung folgt aber aus der durch das gemeinsame Wirken von elektrischem Feld und Diffusionsgradienten resultierenden Bewegung der Träger der konstante Längsgradient* und damit im vorliegenden Fall wegen der Voraussetzung konstanter Bilanzkoeffizienten die axiale Homogenität überhaupt. Eine Verallgemeinerung der Diffusionstheorie auf mehrere Ionenarten und angeregte Neutralteilchen erfordert nun in erster Linie das Eingehen auf die Trägerbilanzprozesse. Eine Zusammenstellung der bekanntesten Elementarprozesse aus der Literatur [32] zeigt, daß sich — ohne eine Entscheidung über ihre Verwend-

* Ausgehend von der Darstellung für die elektrischen Stromdichten

$$\vec{j}_v = a_v \text{grad } n_v + c_v n_v \mathfrak{E},$$

wobei \mathfrak{E} das elektrische Feld, n_v die Dichten der Elektronen und Ionen sowie a_v und c_v die Diffusionskoeffizienten bzw. Beweglichkeiten multipliziert mit der Elementarladung und noch mit entsprechenden Vorzeichen versehen bedeuten, erhält man, wenn man nach Zylinderkoordinaten r , z und φ zerlegt, die beiden folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} j_{vz} - j'_{vr} &= -c_v [E_r n'_v - E_z \dot{n}_v] \\ j_{vz} E_r - j_{vr} E_z &= a_v [E_r n'_v - E_z \dot{n}_v] \end{aligned}$$

(Punkte, Ableitungen nach r ; Striche, Ableitungen nach z). Wegen (1) ist

$$c_v [E_r n'_v - E_z \dot{n}_v] = f_v(r).$$

Summation über Elektronen und alle Ionenarten ergibt damit

$$j_z E_r - j_r E_z = \sum \frac{a_v}{c_v} f_v.$$

Bei Voraussetzung von Ambipolarität und axialer Unabhängigkeit der Entladungsstromdichte j_z , die auch mit Hilfe von Kontinuitäts- und Maxwell-Gleichungen abgeleitet werden können — vgl. WILHELM, Ann. Phys. **15**, 148 (1955) — folgt $E_r = E_r(r)$ und damit auch $E_z = E_z(z)$. Differenziert man jetzt die erste der beiden obigen Gleichungen partiell nach z , so erhält man unter Heranziehung der radialen Komponenten der Diffusionsgleichungen

$$n''_v + \frac{c_v}{a_v} (n_v E_z)' = \frac{j_{vr}}{a_v} \frac{E'_z}{E_r},$$

woraus bei Beachtung der axialen schließlich $E'_z = 0$ folgt. Für die Trägerdichten verbleibt noch eine Lösung der Form

$$n_v = A_v \exp \left[-\frac{c_v}{a_v} \xi \right] + B_v(r), \quad \xi = E_z z + \int E_r dr,$$

die als Spezialfall die in Längsrichtung homogene für $A_v = 0$ enthält. Da wir mit örtlich konstanten Bilanzkoeffizienten rechnen, fällt die Entscheidung zugunsten der homogenen Lösung, da sich im andern Fall auf der rechten Seite der Bilanzgleichungen eine Summe von Exponentialfunktionen ergibt, die sich im allgemeinen nicht gegeneinander wegheben werden.

barkeit im einzelnen treffen zu wollen — eine Vielzahl der möglichen Fälle proportional einer bzw. dem Produkt zweier Konzentrationsarten darstellen läßt. Damit hat die Trägerbilanz für Elektronen, negative und positive Ionen, sowie angeregte Neutralteilchen die Form

$$\operatorname{div} j_{\tau} = (Q_{\tau} - S_{\tau}) n_e + (Q_{\tau}^* - S_{\tau}^*) n_e^2, \quad (2)$$

wobei j_{τ} die Trägerstromdichten bedeuten und τ entsprechende Indizes durchlaufen muß, je nachdem ob sich auf Elektronen (e), positive (+) bzw. negative (−) Ionen oder angeregte Neutralteilchen (a) bezogen wird. Die Größen Q, S besitzen dabei folgende Darstellung:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\tau} &= \sum_k \sum_m \gamma_k q_m(k) & Q_{\tau}^* &= \sum_{k,l} \sum_m \gamma_k \gamma_l q_m^*(k, l) \\ S_{\tau} &= \sum_k \sum_m \gamma_k s_m(k) & S_{\tau}^* &= \sum_{k,l} \sum_m \gamma_k \gamma_l s_m^*(k, l) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit

$$\gamma_e = 1 \quad \gamma_{-v} = \frac{n_{-v}}{n_e} \quad \gamma_{+v} = \frac{n_{+v}}{n_e} \quad \gamma_{av} = \frac{n_{av}}{n_e}. \quad (4)$$

Hierbei ist im zweifachen Sinne zu summieren: Einmal über die mögliche Anzahl von Produktbildungen (k bzw. k, l), andererseits über die einem solchen Produkt selbst noch zuzuordnenden Einzelprozesse (m). Setzt man die Diffusionsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} j_e &= -D_e \operatorname{grad} n_e + b_e n_e \operatorname{grad} V \\ j_{-v} &= -D_{-v} \operatorname{grad} n_{-v} + b_{-v} n_{-v} \operatorname{grad} V \\ j_{+v} &= -D_{+v} \operatorname{grad} n_{+v} + b_{+v} n_{+v} \operatorname{grad} V \\ j_{av} &= -D_{av} \operatorname{grad} n_{av} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

in (2) ein, so erhält man, wenn die Ionengleichungen mit derjenigen der Elektronen kombiniert werden:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{D_e}{b_e} - \frac{D_{-\mu}}{b_{-\mu}} \right) \Delta n_e &= \left[\frac{Q_{-\mu} - S_{-\mu}}{\gamma_{-\mu} b_{-\mu}} - \frac{Q_e - S_e}{b_e} \right] n_e + \\ &+ \left[\frac{Q_{-\mu}^* - S_{-\mu}^*}{\gamma_{-\mu} b_{-\mu}} - \frac{Q_e^* - S_e^*}{b_e} \right] n_e^2 + \\ &+ \frac{D_{-\mu}}{b_{-\mu}} [2(\operatorname{grad} n_e, \operatorname{grad} \gamma_{-\mu}) + n_e \Delta \gamma_{-\mu}] - n_e (\operatorname{grad} V, \operatorname{grad} \gamma_{-\mu}) \\ \left(\frac{D_e}{b_e} + \frac{D_{+v}}{b_{+v}} \right) \Delta n_e &= - \left[\frac{Q_{+v} - S_{+v}}{\gamma_{+v} b_{+v}} + \frac{Q_e - S_e}{b_e} \right] n_e - \\ &- \left[\frac{Q_{+v}^* - S_{+v}^*}{\gamma_{+v} b_{+v}} + \frac{Q_e^* - S_e^*}{b_e} \right] n_e^2 - \\ &- \frac{D_{+v}}{b_{+v}} [2(\operatorname{grad} n_e, \operatorname{grad} \gamma_{+v}) + n_e \Delta \gamma_{+v}] + n_e (\operatorname{grad} V, \operatorname{grad} \gamma_{+v}) \end{aligned} \right\} \quad (6a, b)$$

wozu noch die Differentialgleichung für die Angeregten:

$$\left. \begin{aligned} D_{av} \Delta n_e &= -\frac{1}{\gamma'_{av}} [(Q_{av} - S_{av}) n_e + (Q_{av}^* - S_{av}^*) n_e^2] - \\ &- \frac{D_{av}}{\gamma'_{av}} [2(\text{grad } n_e, \text{grad } \gamma_{av}) + n_e \Delta \gamma_{av}], \end{aligned} \right\} \quad (6c)$$

tritt. Setzt man nun die in den Gln. (3) und (6) auftretenden Größen γ_τ alle konstant, rechnet also mit „ähnlicher“ Verteilung über den Querschnitt, so reduziert sich das Problem der Verallgemeinerung der Schottky-Theorie auf Entladungen mit mehreren Arten von Ionen und Angeregten auf die Integration einer Differentialgleichung der Form

$$\Delta n_e + a n_e + b n_e^2 = 0 \quad (7)$$

mit konstanten Koeffizienten*, deren Lösung bei ebener Symmetrie mit Hilfe von elliptischen Funktionen, im zylindersymmetrischen Fall durch eine Potenzreihe [33], [34] dargestellt werden kann. Ein solches Vorgehen findet man in Spezialfällen z. B. bei SEELIGER [27] für ein elektronegatives Gas unter Annahme einfacher Ionisation, Anlagerung und Stoßabspaltung, andererseits bei PHELPS und BROWN [29] im Nachleuchten von Niederdruckentladungen, wo an Stelle von negativen Ionen eine weitere Art positiver Ionen zugelassen ist.

B. Die Bedingungen für das Vorliegen proportionaler Konzentrationsverteilung

Da im Falle konstanter γ eine Lösung des Problems relativ einfach gefunden werden kann, liegt es nahe, die Frage aufzuwerfen, unter welchen Umständen mit proportionaler Konzentrationsverteilung über den Querschnitt gerechnet werden darf. Bedingungen hierfür ergeben sich aus einer Betrachtung über die Anzahl der erforderlichen Integrationskonstanten. Geht man nämlich von m negativen, n positiven Ionenarten und der Anzahl p angeregter Neutralteilchen aus, so erhält man beim Einsetzen der Stromdichtebeziehungen in die Bilanzgleichungen $m + n + p + 1$ Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die $m + n + p + 2$ Größen n_ν und das Potential V , weshalb das Gleichungssystem durch Heranziehung der Quasineutralität zur Vollständigkeit ergänzt werden muß. Die Integration erfordert außer der Vorgabe des Potentials und der Feldstärke in der Rohrmitte die Angabe von je zwei Integrationskonstanten für die $n + n + p + 1$ Konzentrationsarten, daher $2(n + n + p + 1)$ Stück. Die Hälfte hiervon werden durch die

* Eine solche Differentialgleichung wurde im Zusammenhang mit der Schottky-Theorie zum ersten Mal von R. SEELIGER, Phys. Z. **33**, 273 (1932) aufgestellt, indem er die Volumenrekombination durch einen quadratischen Ausdruck mitberücksichtigte.

Symmetrieforderung in der Entladungsmitte festgelegt, indem an dieser Stelle die örtliche Ableitung der Trägerdichte in radialer Richtung verschwinden soll. Eine weitere Integrationskonstante läßt sich mit Hilfe der Quasineutralität eliminieren. Damit verbleiben noch $n+n+p$ Integrationskonstante, für deren Festlegung die Elektronenkonzentration n_e und die $m+n+p-1$ Werte γ_τ in der Rohrachse verwendet werden können. Die Festlegung dieser Größen geht im allgemeinen über den Rahmen der Diffusionstheorie hinaus; die Schottky-Theorie, die im wesentlichen die radial bestimmten Eigenschaften der positiven Säule erfaßt, findet hierin offensichtlich ihre physikalische Begrenzung und muß durch zusätzliche Überlegung ergänzt werden, die auch der axialen Bestimmtheit dieses Entladungsbereiches Rechnung tragen. Beschränkt man sich jedoch von vornherein auf die spezielle Lösung proportionaler Konzentrationsverteilung, so wird die Lösung gewissen Bindungen unterworfen, die eine Festlegung der Integrationskonstanten $\gamma_\tau(0)$ zur Folge haben. In diesem Falle vereinfacht sich nämlich das Gleichungssystem (6) wesentlich, und durch Kombination erhält man für die ein- bzw. zweistufigen Vorgänge die Beziehungen

$$\frac{\frac{Q_{-\mu} - S_{-\mu}}{\gamma_{-\mu} b_{-\mu}} - \frac{Q_e - S_e}{b_e}}{U_{-\mu}} = - \frac{\frac{Q_{+v} - S_{+v}}{\gamma_{+v} b_{+v}} + \frac{Q_e - S_e}{b_e}}{U_{+v}} = - \frac{Q_{a\tau} - S_{a\tau}}{\gamma_{a\tau} D_{a\tau}} \quad (8)$$

und

$$\frac{\frac{Q_{-\mu}^* - S_{-\mu}^*}{\gamma_{-\mu}^* b_{-\mu}^*} - \frac{Q_e^* - S_e^*}{b_e^*}}{U_{-\mu}} = - \frac{\frac{Q_{+v}^* - S_{+v}^*}{\gamma_{+v}^* b_{+v}^*} + \frac{Q_e^* - S_e^*}{b_e^*}}{U_{+v}} = - \frac{Q_{a\tau}^* - S_{a\tau}^*}{\gamma_{a\tau}^* D_{a\tau}} \quad (8^*)$$

mit den Abkürzungen

$$U_{-\mu} = \frac{D_e}{b_e} - \frac{D_{-\mu}}{b_{-\mu}} \quad U_{+v} = \frac{D_e}{b_e} + \frac{D_{+v}}{b_{+v}}.$$

Unter Heranziehung der Quasineutralität hat man so je $m+n+p$ Gleichungen, die die Größen γ_τ in der Form:

$$\gamma_\tau = f_\tau[D_v, b_v, q(k), s(k)], \quad (8' a)$$

$$\gamma_\tau = f_\tau^*[D_v, b_v, q^*(k, l), s^*(k, l)] \quad (8' b)$$

bestimmen. Das heißt die spezielle Lösung mit proportionaler Konzentrationsverteilung über den Querschnitt ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kriterium (8) bzw. (8') erfüllt wird, wodurch die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten als Funktion der Koeffizienten von Trägerbewegung und Trägerbilanz festgelegt werden. Diese Beziehung besitzt somit zunächst notwendigen Charakter. Wenn man aber umgekehrt die Integrationskonstanten γ_τ in der Rohrachse so wählt, daß die hierdurch festgelegten Konzentrationsverhältnisse (8, 8*)

bzw. (8') genügen, so liegen — solange man sich im Rahmen analytischer Lösungen bewegt — proportionale Konzentrationsverteilungen über den Querschnitt vor. Betrachtet man nämlich (6) in der Entladungsmitte und beachtet, daß hier (8') erfüllt sein soll, sowie daß Potential, Trägerdichten und die Konzentrationsverhältnisse gerade Funktionen sind, so erhält man aus den ersten beiden Gleichungen:

$$\frac{D_{+v}}{b_{+v}} \frac{\gamma_{+v}}{U_{+v}} + \frac{D_{-\mu}}{b_{-\mu}} \frac{\gamma_{-\mu}}{U_{-\mu}} \Big|_{r=0} = 0. \quad (9)$$

Da man nun auf Grund der differenzierten Quasineutralitätsbeziehung

$$\sum \Delta \gamma_{+v} - \sum \Delta \gamma_{-\mu} = 0 \quad (10)$$

stets ein Paar $\Delta \gamma_{+v}$ und $\Delta \gamma_{-\mu}$ auswählen kann, die gleiches Vorzeichen besitzen, so müssen diese nach (9) verschwinden. Es läßt sich auf diese Weise, wenn schließlich für die angeregten Neutralteilchen noch die dritte Gleichung von (6) benutzt wird: $\Delta \gamma_{\tau}(0) = 0$ zeigen. Bei Differenziation nach r folgt analog $\frac{d}{dr} \Delta \gamma_{\tau}(0) = 0$ und damit auch $\ddot{\gamma}_{\tau}(0) = 0$ *. Indem man nun weiter differenziert und die Ausdrücke an der Stelle $r=0$ bildet, ergibt sich schließlich, daß alle Ableitungen von γ_{τ} in der Rohrachse verschwinden. Damit bleiben aber die Funktionen γ_{τ} , die sich als Potenzreihen darstellen lassen, über den gesamten Querschnitt gleich dem durch (8') festgelegten Wert in der Entladungsmitte. Zusammenfassend kann daher gesagt werden: Die Festlegung der als Integrationskonstante eingehenden Konzentrationsverhältnisse $\gamma_{\tau}(0)$ durch (8') in Abhängigkeit von den Trägerbewegungs- und Bilanzkoeffizienten ist notwendig und hinreichend für Proportionalität der Konzentrationen über den gesamten Querschnitt, solange man sich nur im Bereich analytischer Funktionen bewegt. Genügen die Integrationskonstanten $\gamma_{\tau}(0)$ dagegen nicht den durch (8') erhobenen Forderungen, so werden auch Abweichungen von der proportionalen Verteilung in Querrichtung zu erwarten sein. Schließlich wird aber durch die obige Überlegung nicht ausgeschlossen, daß auch nichtanalytische Lösungen existieren, die zwar in der Rohrachse (8') erfüllen, durchaus aber keine proportionale Verteilung über den Querschnitt der Entladung liefern.

C. Anwendung auf einfache Einzelfälle

Es ist also zu erwarten, daß im allgemeinen für Entladungen mit mehreren Konzentrationsarten außer der durch proportionale Konzentrationsverteilung gekennzeichneten Lösung auch noch allgemeinere existieren, die durch Mischungsverhältnisse in der Rohrachse bestimmt sind, welche nicht dem angeführten

* Es ist $\ddot{\gamma}_{\tau} + \frac{\dot{\gamma}_{\tau}}{r} \Big|_{r=0} = 0$ und wegen $\ddot{\gamma}_{\tau}(0) = 0$ auch: $\frac{r\ddot{\gamma}_{\tau} - \dot{\gamma}_{\tau}}{r^2} \Big|_{r=0} = 0$, daher: $\frac{\dot{\gamma}_{\tau}}{r^2} \Big|_{r=0} = - \frac{\dot{\gamma}_{\tau}}{r^2} \Big|_{r=0} = 0$ und somit $\ddot{\gamma}_{\tau}(0) = 0$. Bei ebener Symmetrie ist die Schlußweise noch einfacher.

Kriterium genügen bzw. die nichtanalytischen Charakter besitzen. Zwei einfache Entladungstypen sollen dies veranschaulichen, wobei wir uns der Einfachheit halber auf ebene Symmetrie beschränken.

a) Elektronen, zwei Arten positiver Ionen bei Stoßionisation und annähernd gleichen Ionentemperaturen*. Offensichtlich handelt es sich um einen recht einfachen Entladungstyp, der aber den Vorteil besitzt, daß die Lösung in geschlossener Form darstellbar ist. Es wird von dem System

$$\left. \begin{aligned} -D_e \ddot{n}_e + b_e (n_e \dot{V}) &= q n_e \\ -D_1 \ddot{n}_1 - b_1 (n_1 \dot{V}) &= q_1 n_e \\ -D_2 \ddot{n}_2 - b_2 (n_2 \dot{V}) &= q_2 n_e \\ n_e = n_1 + n_2 \quad \frac{D_1}{b_1} = \frac{D_2}{b_2} = \frac{D}{b} \quad q &= q_1 + q_2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

ausgegangen, dessen Lösung mit

$$\left. \begin{aligned} n_e &= n_{e0} \cos \sqrt{\kappa_a} x \\ n_{+1} &= \frac{q_1}{D_1} \frac{n_{e0}}{\kappa_a} \frac{1}{\frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} + 1} \cos \sqrt{\kappa_a} x + \\ &\quad + \left[n_{1,0} - \frac{q_1}{D_1} \frac{n_{e0}}{\kappa_a} \frac{1}{\frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} + 1} \right] \cos \sqrt{\kappa_a} x - \frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} \\ n_{+2} &= \frac{q_2}{D_2} \frac{n_{e0}}{\kappa_a} \frac{1}{\frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} + 1} \cos \sqrt{\kappa_a} x + \\ &\quad + \left[n_{2,0} - \frac{q_2}{D_2} \frac{n_{e0}}{\kappa_a} \frac{1}{\frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} + 1} \right] \cos \sqrt{\kappa_a} x - \frac{\kappa_e}{\kappa_a} \frac{b}{D} \\ \dot{V} &= - \frac{\kappa_e}{\sqrt{\kappa_a}} \frac{\sin \sqrt{\kappa_a} x}{\cos \sqrt{\kappa_a} x}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo

$$\kappa_a = \left[\frac{q}{b_e} + \frac{q_1}{b_1} + \frac{q_2}{b_2} \right] / \left[\frac{D_e}{b_e} + \frac{D}{b} \right] \quad \kappa_e = \left[\frac{q_1}{D_1} + \frac{q_2}{D_2} - \frac{q}{D_e} \right] / \left[\frac{b_e}{D_e} + \frac{b}{D} \right]$$

angegeben werden kann. Das Kriterium (8) reduziert sich auf

$$\frac{q_1}{\gamma_1 b_1} = \frac{q_2}{\gamma_2 b_2}, \quad (13)$$

woraus sich die γ_v zu:

$$\gamma_1 = \frac{q_1}{q_2} \frac{D_2}{D_1} \frac{1}{1 + \frac{q_1}{q_2} \frac{D_2}{D_1}} \quad \gamma_2 = \frac{1}{1 + \frac{q_1}{q_2} \frac{D_2}{D_1}} \quad (13'a)$$

errechnen. Immer dann, wenn die Integrationskonstanten (13'a) genügen, verschwinden die Zusatzterme in den Ionengleichungen, und es liegt proportionale Trägerverteilung vor; anderenfalls ergeben sich hiervon Abweichungen. Eine ins einzelne gehende Durchrechnung zeigt jedoch, daß nur sehr geringe Abweichungen von (13'a) möglich sind, was durch die Forderung nach nichtnegativen Ionen-

* DORGELO, H.B., H. ALTING u. C. J. BOERS: Physica, Haag 2, 959 (1935) haben einen ähnlichen Fall bei Vernachlässigung der Ionendiffusion durchgerechnet.

konzentrationen festgelegt wird. Außer gewissen Einzelfällen, die durch möglichst niedrige T_e/T_+ und n_{e0}/n_{eR} , sowie geringe Beimischung der einen Ionenart gekennzeichnet werden, ist dementsprechend das Säulenstück vor der Wand, innerhalb dessen die Zusatzglieder in (12) berücksichtigt werden müssen, in seiner Ausdehnung vernachlässigbar klein. Das schließt jedoch nicht aus, daß hier die Änderung von γ erheblich sein kann. Tatsächlich sind z. B. für die mit negativem Zusatzterm in (12) versehene Ionenart alle Randwerte zwischen Null und demjenigen bei proportionaler Verteilung je nach Wahl der Integrationskonstanten möglich, was insbesondere für Effusionsprobleme der Säule von Bedeutung sein dürfte.

b) Elektronen, positive und negative Ionen bei Stoßionisation, Anlagerung und Stoßabsplattung. Wird die Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit durch Elektronenstoß erzeugten Träger qn_e , die der in denselben Einheiten gebildeten negativen Ionen durch Anlagerung von Elektronen an Neutralteilchen βn_e und schließlich der Verlust an negativen Ionen infolge Stoßabsplattung durch Neutralteilchen κn_- gesetzt, so erhält man beim Einsetzen der Diffusionsgleichungen in die Trägerbilanzbeziehungen unter einmaliger Integration das Ausgangssystem

$$\left. \begin{aligned} -D_e \ddot{N}_e + b_e \dot{N}_e \dot{V} &= (q - \beta) N_e + \kappa N_- \\ -D_- \ddot{N}_- + b_- \dot{N}_- \dot{V} &= \beta N_e - \kappa N_- \\ -D_+ \ddot{N}_+ - b_+ \dot{N}_+ \dot{V} &= q N_e, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

wo

$$N_v = \int_0^x n_v dx \quad (15)$$

das Integral über die Trägerdichten darstellt. Hierzu kommt noch die Quasineutralität

$$N_+ = N_e + N_-, \quad (16)$$

während die Ambipolarität und die sich aus der Entladungssymmetrie ergebenden Folgerungen für die Entladungsmitte bereits durch passende Wahl der Integrationskonstanten in (14) enthalten sind. Elimination des Feldes und von N_+ führt auf ein System von zwei nichtlinearen Differentialgleichungen für N_- und N_e :

$$N_- = k \ddot{N}_e + l N_e + m \ddot{N}_-, \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta b_+ N_e \dot{N}_e + (\beta b_+ + q b_-) N_e \dot{N}_- - \kappa b_+ N_e \dot{N}_- - \kappa b_+ N_- \dot{N}_- + \\ + (D_- b_- - D_+ b_+) \dot{N}_- \ddot{N}_- + D_- b_- \dot{N}_- \ddot{N}_- + b_- D_- \ddot{N}_- \dot{N}_- = 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

mit

$$k = \frac{D_e}{b_e} \frac{D_+}{b_+}, \quad l = \frac{b_-}{b_+ b_e} \frac{q}{b_- - b_+} \frac{\beta}{b_e}, \quad m = \frac{D_-}{b_-} \frac{D_+}{b_+} \frac{\kappa}{b_- - b_+}.$$

Kombination dieser beiden Gleichungen ergibt bei Vornahme der Vernachlässigung*:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{D_-}{b_-} + \frac{D_+}{b_+} \right) |\dot{N}_-| &\ll \text{Min} \left\{ \left(\frac{D_e}{b_e} + \frac{D_+ b_-}{b_+ b_e} \right) \frac{b_e}{b_e - b_-}, \left(\frac{D_e}{b_e} + \frac{D_+}{b_+} \right) |\dot{N}_e| \right\} \\ \left(\frac{D_-}{b_-} + \frac{D_+}{b_+} \right) |\ddot{N}_-| &\ll \left(\frac{D_e}{b_e} + \frac{D_+}{b_+} \right) |\ddot{N}_e|, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

* Dabei wird die Vernachlässigung immer dann erfüllt sein, wenn die beiden ersten Ableitungen der negativen Ionenkonzentration nicht groß gegenüber denjenigen der Elektronen sind. (19) trägt damit letzten Endes der dominierenden Rolle der Elektronen bei Ausbildung des ambipolaren Diffusionsvorganges Rechnung.

die nichtlineare Differentialgleichung dritter Ordnung:

$$N_e \ddot{N}_e + a^* \dot{N}_e \ddot{N}_e + b^* \dot{N}_e \dot{N}_e + c^* N_e \dot{N}_e = 0 \quad (20)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{D_e b_+ + D_+ b_-}{(b_+ + b_-) q} & b^* &= a^* \frac{l}{k} + \frac{b_+ (b_e - b_-) \kappa}{b_- (b_+ + b_-) q} \\ c^* &= \frac{b_c + b_-}{(b_+ + b_-) k} + \frac{l}{k} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Gl. (20) läßt sich durch Integration unmittelbar in

$$N_e \dot{N}_e + a \dot{N}_e^2 + b \dot{N}_e^2 + c N_e^2 = d \quad (22)$$

mit

$$a = \frac{a^*}{2} \quad b = \frac{b^* - 1}{2} \quad c = \frac{c^*}{2} \quad d = b n_{e0}^2 \quad (22')$$

überführen. Diese Differentialgleichung kann mit Hilfe einer Reihe von Transformationen in den Spezialfall einer Jacobischen Differentialgleichung umgeschrieben werden:

$$\dot{N}_e [x(N_e)] = p(N_e), \quad \text{I}$$

$$N_e p \dot{p} + a p^2 \dot{p}^2 + b p^2 + c N_e^2 = d, \quad (23a)$$

$$v^2 = d - b p^2 - c N_e^2, \quad \text{II}$$

$$v \dot{v} = \left(\frac{b}{2a} - c \right) N_e \pm \frac{b}{2a} \sqrt{N_e^2 + 4a v^2}, \quad (23b)$$

$$z^2 = N_e^2 + 4a v^2, \quad \text{III}$$

$$z \dot{z} \mp 2b z + (4ac - 2b - 1) N_e = 0, \quad (23c)$$

$$N_e = \varepsilon \xi \quad z(N_e) = w(\xi), \quad \text{IV}$$

$$w \dot{w} + \delta w + \xi = 0 \quad (23d)$$

mit

$$\delta = \mp 2b \varepsilon \quad \varepsilon^2 = \frac{1}{4ac - 2b - 1}. \quad (24)$$

Die Differentialgleichung (23d) kann entweder in ein System von drei Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten übergeführt werden, durch deren Auflösung man eine Darstellung der Lösung in Abhängigkeit von einem Parameter t zu:

$$\left. \begin{aligned} w &= s_1 K_1 e^{-s_1 t} + s_2 K_2 e^{-s_2 t} \\ \xi &= K_1 e^{-s_1 t} + K_2 e^{-s_2 t} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

erhält mit K_1, K_2 als Integrationskonstante und $-s_1, -s_2$, wo

$$s_1 = -\frac{\delta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 - 1} \quad s_2 = -\frac{\delta}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 - 1} \quad (25')$$

als die beiden endlichen Nullstellen des charakteristischen Polynoms, oder durch eine weitere Transformation

$$w = \xi u(\xi), \quad \text{V}$$

$$\xi u \dot{u} + u^2 + \delta u + 1 = 0 \quad (23e)$$

in eine separierbare Differentialgleichung, als deren Lösung sich

$$C_1 |w - s_1 \xi|^{-s_1} = C_2 |w - s_2 \xi|^{-s_2} \quad (25^*)$$

ergibt [35]. Elektronenverteilung und Ortsabhängigkeit lassen sich damit in der Form

$$n_e^2 = n_{e0}^2 - \frac{\frac{b_- + b_+}{b_e} \left[\frac{\beta}{\kappa} + \frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa} + \frac{b_e}{b_+ + b_-} \right] \xi^2 + \omega^2}{\frac{D_e b_+^2 b_e}{b_- (b_+ + b_-)^2 q} \frac{1 + \frac{\beta}{\kappa} + \frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa}}{q}}, \quad (26a)$$

$$\kappa = \varepsilon \int \frac{d\xi}{n_e(\xi)} \quad (26b)$$

darstellen, womit sich die Ionendichten und das Verhältnis $\lambda = n_-/n_e$ zu

$$n_- = \left[\pm \sqrt{\frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa} \frac{\xi}{w} - 1} \right] n_e, \quad (26c)$$

$$n_+ = \left[\pm \sqrt{\frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa} \frac{\xi}{w} - 1} \right] n_e, \quad (26d)$$

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa} \frac{\xi}{w} - 1} \quad (26e)$$

ergeben*. Gl. (25) bzw. (25*) stellt in Verbindung mit den Beziehungen (26) das allgemeine Lösungssystem im Rahmen der von uns getroffenen Näherung dar. Die numerische Durchrechnung erfordert zunächst eine Auswertung der Gln. (25) bzw. (25*). Offensichtlich sind diese Beziehungen nur dann elementar auflösbar, wenn eine der Konstanten K_p bzw. C_p verschwindet. Es ist in diesem Falle: $w = s_p \xi$, und damit ergibt sich nach (26a, b) als Trägerverteilung über den Querschnitt:

$$n_e = n_{e0} \cos \sqrt{\frac{\tau_p}{b}} \kappa, \quad (27)$$

wo

$$\tau_p = \frac{4ac - 1 + \left(\frac{s_p}{\varepsilon}\right)^2}{4a},$$

d. h. die bereits von SEELIGER [27] angegebene Lösung. Die Größe λ selbst bleibt über den Querschnitt konstant und errechnet sich nach (26e) zu**:

$$\lambda = \frac{1 - \frac{\beta}{\kappa} + \frac{b}{b_+} \frac{q}{\kappa}}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{1 + \frac{\beta}{\kappa} + \frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa}}{2} \right]^2 - \frac{b_-}{b_+} \frac{q}{\kappa} - 1}. \quad (28)$$

Das steht in Übereinstimmung mit dem Kriterium (8), welches sich auf die Form:

$$\frac{\frac{q - \beta + \kappa \lambda}{b_e} - \frac{\beta - \kappa \lambda}{b_- \lambda}}{\frac{q - \beta + \kappa \lambda}{b_e} + \frac{q}{b_+ (1 + \lambda)}} = \frac{\frac{D_e}{b_e} - \frac{D_-}{b_-}}{\frac{D_e}{b_e} + \frac{D_+}{b_+}} \quad (29)$$

* Hierbei wurden die Vernachlässigungen

$$b_+ \ll b_e, \quad b_- \ll b_e, \quad D_+ \ll D_e, \quad D_- \ll D_e, \quad \frac{D_+}{b_+} \ll \frac{D_e}{b_e}, \quad \frac{D_-}{b_-} \ll \frac{D_e}{b_e}$$

vorgenommen.

** Das obere Vorzeichen gilt für $K_2 = C_2 = 0$, $\delta > 0$ und $K_1 = C_1 = 0$, $\delta < 0$. Durch den Vorzeichenwechsel ist aber s_1 für $\delta > 0$ gleich dem $-s_2$ für $\delta < 0$, und da sich die Vorzeichen in (26) entsprechend ändern, gibt es gerade eine solche Lösung.

reduziert, woraus durch Auflösung nach λ Gl. (28) folgt*. Von (28) kommt jedoch nur das λ mit dem oberen Vorzeichen in Frage. In den nachfolgenden Figuren wurden die Beweglichkeiten und Diffusionskoeffizienten zu $b_- = b_+ = 10^3$, $D_e = b_e = 10^6$ angesetzt. Fig. 1 zeigt das Verhältnis n_-/n_e als Funktion von β/κ mit q/κ als Parameter. λ nimmt zu mit anwachsenden β/κ und q/κ , wie ja bereits qualitativ zu erwarten ist, da im Zähler die die Möglichkeit negativer Ionenbildung begünstigenden Koeffizienten, im Nenner umgekehrt die den Zerfallsprozeß bestimmende Größe eingeht. Sind dagegen C_1 , C_2 bzw. K_1 , K_2 beide von Null verschieden, so kann (25)

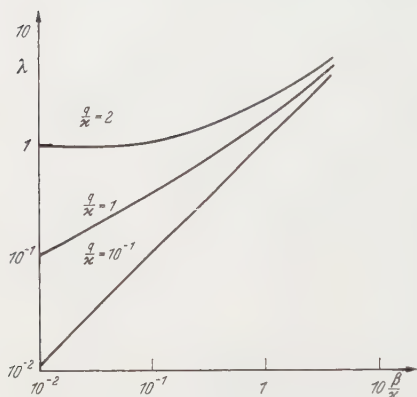


Fig. 1. $\lambda = n_-/n_e$ in Abhängigkeit von β/κ und q/κ

bzw. (25*) nicht mehr auf elementare Weise aufgelöst werden. Aus der Anfangsbedingung $N_e(0) = 0$ folgt aber auf jeden Fall die Forderung $w(0) = 0$. Das hat zur Folge, daß nach (26e) λ in der Entladungsmittelpunkt genau dem durch (28) angegebenen Wert genügt und zwar dem physikalisch brauchbaren mit dem positiven Vorzeichen vor der Wurzel**. Das heißt, auch die allgemeine Lösung genügt auf Grund der Anfangsbedingung dem in der Entladungsmittelpunkt durch das Proportionalitätskriterium vorgegebenem Trägerdichteverhältnis von negativen Ionen zu Elektronen, ohne jedoch proportionale Konzentrationsverteilung über den Querschnitt zu liefern, und besitzt somit nichtanalytischen Charakter. In Fig. 2a, b wurde der

radiale Verlauf der relativen Trägerdichten und von λ für $q/\kappa = \beta/\kappa = 10^{-1}$, was einem $\lambda(0) = 0,11$ entspricht, und $n_e R/n_{e0} = 10^{-1}$ durchgerechnet***. Die hierin noch eingehende Integrationskonstante C/n_{e0} , wo $C = (C_1/C_2)^{s_1-s_2}$ ist zu: $C/n_{e0} = 7,89 \cdot 10^3 / \sqrt{\frac{q}{10^3}}$ angesetzt†. Fig. 3a, b gibt den relativen Konzentrationsverlauf und denjenigen von λ wieder für $q/\kappa = 10^{-1}$, $\beta/\kappa = 1$, was einem $\lambda(0) = 1,05$ entspricht,

* Durch die bereits erwähnten Vernachlässigungen geht eine der Wurzeln der durch (29) gegebenen kubischen Gleichung für $\lambda + 1$ verloren. Eine Durchrechnung zeigt jedoch, daß diese Wurzel in dem hier betrachteten Bereich negativ wird.

** Für $\delta > 0$ ist: $s_1 < 0$, $s_2 < 0$. Da stets $s_1 - s_2 > 0$, folgt aus (25*) $\frac{w}{\xi}(0) = s_1$; ebenso aus (25), wo als Parameterursprung $t_0 = -\infty$ gewählt werden muß. Dagegen ist für $\delta < 0$: $s_1 > 0$, $s_2 > 0$ und nach (25*): $\frac{w}{\xi}(0) = s_2$. Dasselbe ergibt sich aus (25), wo $t_0 = +\infty$ zu wählen ist.

*** Es zeigt sich dabei, daß die durch das Vorzeichen von δ hervorgerufenen Mehrdeutigkeit nur auf genau eine brauchbare Lösung führt, so daß man sich bei der Auswertung auf die Wahl eines Vorzeichens beschränken kann.

† Zur numerischen Durchrechnung muß zunächst z.B. mit Hilfe von (25*) $w/c = f(\xi/C)$ berechnet werden. Danach bestimmt sich die in (26) eingehende Integrationskonstante C/n_{e0} , indem ein $n_e R/n_{e0}$ sowie ein $w_R/C = f(\xi_R/C)$ gewählt wird, was also die Festlegung einer Randbedingung bedeutet. Damit lassen sich die Gln. (26) auswerten, wobei als letzte Integrationskonstante noch die Größe n_{e0} offen bleibt.

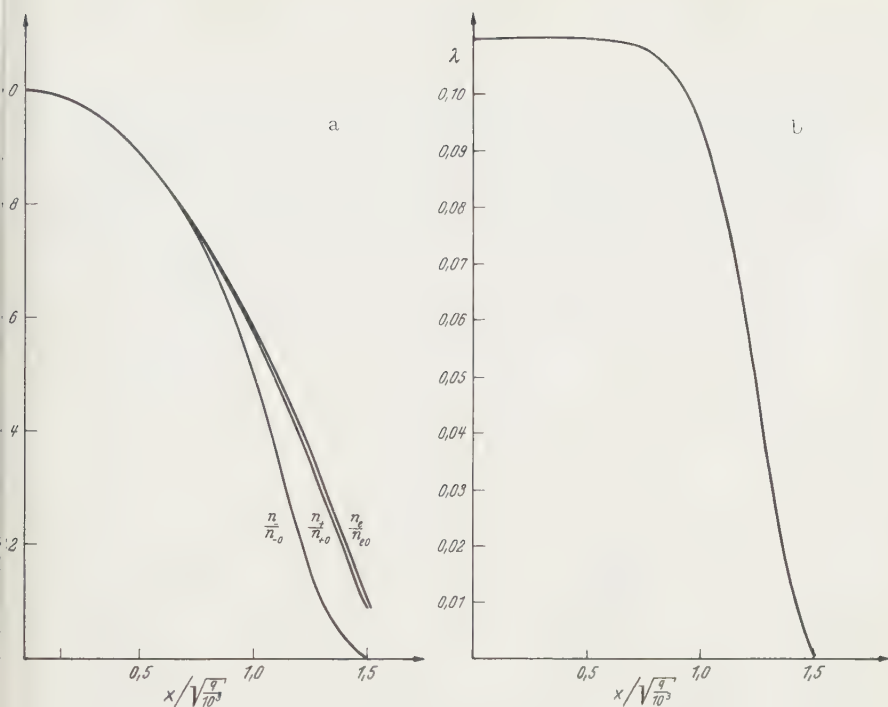


Fig. 2. a Relative Trägerdichteverteilung für $\lambda(0) = 0.11$; $n_0 R/n_{e0} = 10^{-1}$. b Änderung von $\lambda = n_-/n_0$ über den Querschnitt

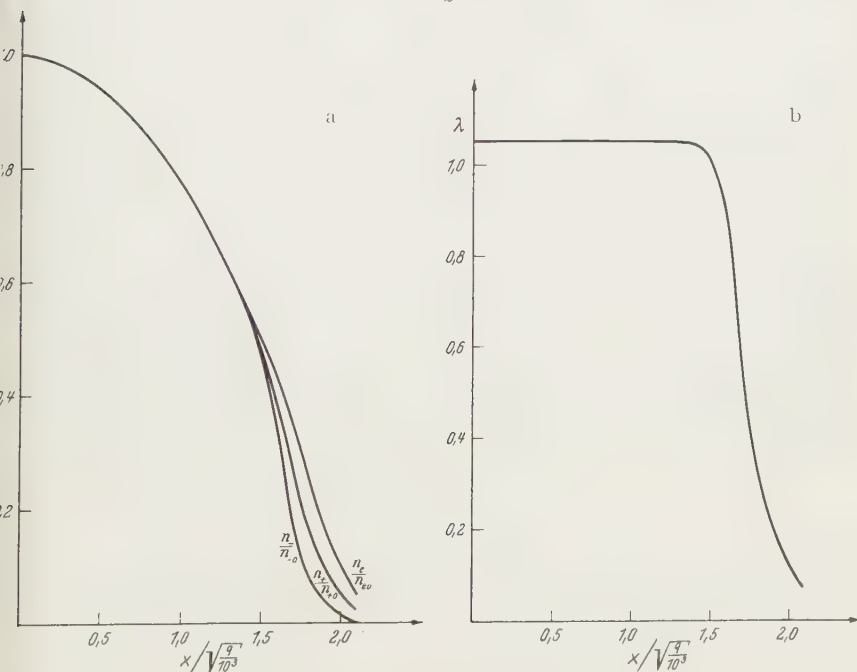


Fig. 3. a Relative Trägerdichteverteilung für $\lambda(0) = 1.05$; $n_0 R/n_{e0} = 5 \cdot 10^{-2}$. b Änderung von $\lambda = n_-/n_0$ über den Querschnitt

wobei $n_e R/n_{e0} = 5 \cdot 10^{-2}$ und $C/n_{e0} = 1,49 \cdot 10^4 / \sqrt{\frac{q}{10^3}}$ gewählt wurde. Außer diesen abfallendes λ über den Querschnitt liefernden Lösungen ergeben sich bei der Durchrechnung auch solche mit relativ schwach anwachsendem n_-/n_e^* . In Fig. 4 a, b wurde als Beispiel hierfür $\lambda(0) = 0,11$, $n_e R/n_{e0} = 10^{-1}$ und $C/n_{e0} = 8,53 \cdot 10^4 / \sqrt{\frac{q}{10^3}}$ durchgerechnet. Im Rahmen der von uns vorgenommenen Näherung ergeben sich

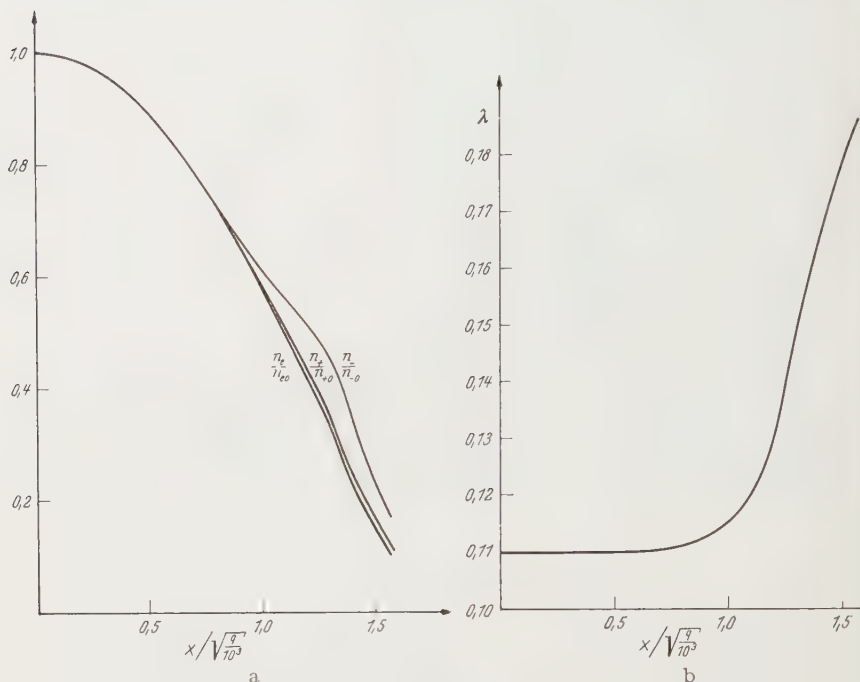


Fig. 4. a Relative Trägerdichtevertelung für $\lambda(0) = 0,11$; $n_e R/n_{e0} = 10^{-1}$ bei anwachsendem λ
b Änderung von $\lambda = n_-/n_e$ über den Querschnitt

also Lösungsformen mit sowohl abfallendem als auch anwachsendem λ , deren Übergang durch die Seeligersche Lösung mit proportionaler Verteilung über den Querschnitt vermittelt wird. Der vorliegende Spezialfall von Entladungen mit mehreren Ionenarten zeichnet sich dadurch aus, daß — mindestens in einem recht großen Bereich — eine der Ionenarten nach innen strömt, was zugleich einen Anhaltspunkt zur Einteilung der verschiedenen Entladungsformen gibt. Aus den Diffusionsgleichungen für konstantes λ zeigt sich nämlich, daß die negativen Ionen für

$$1 - \lambda < \frac{D_e}{b_e} - \frac{D_-}{b_-} \cdot \frac{b_+}{\left(\frac{D_+}{b_+} + \frac{D_-}{b_-}\right) b_e}$$

* Bei Aufstellung der Funktion $w/C = f(\xi/C)$ erhält man zwei Äste, je nachdem ob $\left| \frac{\xi}{w} \right|$ vom Anfangswert $\left| \frac{\xi}{w} \right| (0)$ ausgehend abnimmt oder anwächst.

nach innen strömen. Mit Hilfe der Bilanzgleichung $\operatorname{div} j = \left(\frac{\beta}{\kappa} - \lambda \right) \kappa n_e$ ist ersichtlich, daß im gesamten Gültigkeitsbereich der Diffusionstheorie die Lösung solcher konstanter λ Senkencharakter für negative Ionen besitzt. Da λ im Entladungskern bei der allgemeinen Lösung praktisch konstant bleibt, wird man für den Bereich um die Rohrachse ähnliches erwarten, was auch durch Einsetzen der bei der obigen Durchrechnung benutzten β/κ - und $\lambda(0)$ -Werte bestätigt wird. Während nun bei den Lösungen mit anwachsendem λ der Senkencharakter über den Querschnitt schwächer als bei proportionaler Verteilung abnimmt, erfolgt bei den Lösungen mit abfallendem λ bereits im Plasmabereich der Umschlag in der Richtung, daß auch für die negativen Ionen ein Quellengebiet vorliegt; somit ist also eine Charakterisierung der verschiedenen Lösungsformen mit Hilfe der negativen Ionenströmung möglich.

Herrn Professor R. SEELIGER danke ich herzlich für anregende Diskussionen.

Literatur

- [1] SCHOTTKY, W.: Phys. Z. **25**, 342, 635 (1924). — [2] TONKS, L., and J. LANGMUIR: Phys. Rev. **34**, 876 (1929). — [3] WASSERRAB, T.: Z. Physik **128**, 312 (1950). [4] ENGEL, A. V., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen. — [5] SEELIGER, R.: Phys. Z. **33**, 273 (1932). — [6] KRUSCHKE, A., u. R. SEELIGER: Phys. Z. **34**, 813 (1933). — [7] WINKLER, G.: Dipl.-Arbeit Greifswald 1953. — [8] SPENKE, E.: Z. Physik **127**, 221 (1950). — [9] TONKS, L.: Phys. Rev. **56**, 360 (1939). — [10] FETZ, H.: Z. Naturforsch. **4a**, 627 (1949). — [11] MIERDEL, G., u. W. SCHMALLENBERG: Wiss. Veröff. Siemens **15**, 60 (1936). — [12] ECKER, G.: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **67**, 485 (1954). — [13] EMELEUS, V. G., and J. A. BURNS: Brit. J. Appl. Phys. [5], 277 (1954). — [14] SPENKE, E., u. M. STEENBECK: Wiss. Veröff. Siemens **15**, 18 (1936). — [15] WASSERRAB, T.: Z. angew. Phys. **7**, 176 (1955). — [16] WATANABE, S., and N. L. OLESON: Phys. Rev. **99**, 1701 (1955). — [17] FARRIS, V. D.: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **68**, 383 (1955). — [18] TSCHAPNIK, J. M.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **107**, 529 (1956). — [19] WASSERRAB, T.: Z. Naturforsch. **2a**, 575 (1947). — [20] BICKERTON, R. J., and A. V. ENGEL: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **69**, 468 (1956). — [21] FUNK, W., u. R. SEELIGER: Z. Physik **110**, 271 (1938). — [22] WASSERRAB, T.: Z. Physik **129**, 190 (1951). — [23] FROST, L. S.: Phys. Rev. **105**, 354 (1957). — [24] ENGEL, A. V., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, II, S. 91. — [25] FETZ, H.: Ann. d. Physik **40**, 579 (1941). — [26] WENZL, F.: Z. angew. Phys. **3**, 332 (1951). — [27] SEELIGER, R.: Ann. d. Physik **6**, 93 (1949). — [28] FLÜGGE, W.: Diss. Greifswald 1953. — [29] PHELPS, A. V., and S. C. BROWN: Phys. Rev. **86**, 102 (1952). — [30] PAHL, M.: Z. Naturforsch. **12a**, 632 (1957). — [31] LUDWIG, E. H.: Z. angew. Phys. **5**, 377, 421 (1953). — [32] Vgl. insbes. GRANOWSKI, W. L.: Der elektrische Strom in Gasen, Bd. 1, MASSEY, H. S. W., and E. H. S. BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. — [33] SPENKE, E.: Z. Physik **127**, 221 (1950). — [34] PAHL, M.: Z. Naturforsch. **12a**, 632 (1957). — [35] KAMKE, E.: Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen, S. 329, Gl. (1.204).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Messungen zur Energie- und Z-Abhängigkeit der Mott-Streuasymmetrie

Von

H. BIENLEIN, G. FELSNER, K. GÜTHNER, H. V. ISSENDORFF
und H. WEGENER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. November 1958)

With monoenergetic electrons of 120 to 240 keV the asymmetry of Mott-scattering for the elements Au, Ce, Ag and Cu is measured at constant scattering angle of 120° . At large energies the calculations of SHERMAN were confirmed, at small energies the experimental values are smaller because of screening.

§ 1. Einleitung

Die Mott-Streuung^{1,2} zeigt für transversal polarisierte Elektronen eine azimutale Asymmetrie. Die Messung dieser Asymmetrie und daraus die Bestimmung der Asymmetriefunktion S erfolgte bisher mit Doppelstreuversuchen²⁻⁴, wobei die erste Streuung zur Erzeugung der transversalen Polarisation, die zweite zu deren Nachweis dient. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den theoretischen Rechnungen ohne^{5,6} und mit^{6,7} Berücksichtigung der Hüllenabschirmung wurde jedoch noch nicht erzielt.

Wegen der Nichterhaltung der Parität sind die Elektronen des β -Zerfalls von vorneherein longitudinal polarisiert⁸. Durch Umlenkung der Elektronen im elektrischen Feld wird der Spin transversal². Zur Messung der Streuasymmetriefunktion S ist nur noch eine Streuung notwendig. Mit dieser Methode kann das Produkt $P \cdot S$ (P = transversaler Polarisationsgrad der Elektronen, S = Asymmetriefunktion der Mott-Streuung) gemessen werden. Damit ist ein Vergleich der S -Funktion verschiedener Streuelemente exakt möglich und somit eine Prüfung der inneren Konsistenz der Theorie. Falls P aus anderen Messungen oder der Theorie des β -Zerfalls bekannt ist, ist darüber hinaus die Bestimmung von S selbst möglich.

¹ MOTT, N., u. H. MASSEY: Theory of Atomic Collisions. Oxford 1949.

² TOLHOEK, H.: Rev. Mod. Phys. **28**, 277 (1956).

³ RYU, N.: J. Phys. Soc. Japan **7**, 125, 130 (1952); **8**, 575, 804 (1953).

⁴ PETTUS, W.: Phys. Rev. **109**, 1458 (1958).

⁵ SHERMAN, N.: Phys. Rev. **103**, 1609 (1956).

⁶ MOHR, C., u. L. TASSIE: Proc. Phys. Soc. Lond. A **67**, 711 (1954).

⁷ BARTLETT, J., u. T. WELTON: Phys. Rev. **59**, 281 (1941).

⁸ FRISCH, O., u. T. SKYRME: Progr. Nucl. Phys. **6**, 267 (1958).

§ 2. Meßanordnung

Die Meßanordnung wurde kürzlich ausführlich beschrieben⁹. Das Wesentliche wird an Hand der Fig. 1 nochmals zusammengefaßt. Die Co-60-Quelle (90 mC) wird durch die Magnetlinse M_1 in den Eingang des elektrischen Feldes abgebildet. Dieses lenkt den Spin um und diskriminiert die Elektronenenergie. Nach Verlassen des Feldes trifft der durch Blenden begrenzte monoenergetische Strahl die Streufolie. Auf die Magnetlinse M_2 wurde bei diesen Messungen verzichtet. Die unter

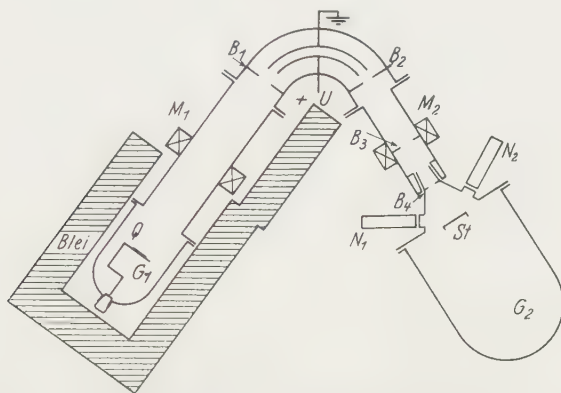


Fig. 1. Die Apparatur. Q Co-60-Elektronenquelle, $+U$ positive Hochspannung, St Streufolie, N_1, N_2 Zähler, M_1, M_2 magnetische Linsen, B_1 bis B_4 Blenden. Die Apparatur ist aus Metall, G_1 und G_2 sind Glasglocken. Der Streu- und Nachweisteil ist azimuthal drehbar

$(120 \pm 15)^\circ$ gestreuten Elektronen gelangen in die beiden Zähler, die restlichen laufen in die Glasglocke.

Gemessen wurden für die Zähler 1 und 2 die Zählraten $N_{1,Z}$ (mit der Streusubstanz Z), $N_{1,0}$ (mit Rahmen und Folienträger als Nulleffekt-messung), $N_{2,Z}$, $N_{2,0}$, und zwar für die Streu-Azimute 90 und 270° . Die Messung mit Al wurde als Vergleichsmessung zur Eliminierung der apparativen Asymmetrie, insbesondere verschiedener Zählerempfindlichkeit, gemacht. Die Dicke der Streufolien wurde so gewählt, daß für alle Streusubstanzen etwa gleiche Einzelzählraten auftraten.

Die Auswertung erfolgt nach Formel (23) aus⁹. Es ist

$$P \cdot \bar{S}_Z = \frac{\sqrt{A(90^\circ)} - \sqrt{A(270^\circ)}}{\sqrt{A(90^\circ)} + \sqrt{A(270^\circ)}}$$

mit

$$A = \left\{ \left(\frac{N_{1,Z} - N_{1,0}}{N_{2,Z} - N_{2,0}} \right) / \left(\frac{N_{1,Al} - N_{1,0}}{N_{2,Al} - N_{2,0}} \right) \right\} \cdot A_{Al \text{ theor}}$$

nach Formel (13) aus⁹. \bar{S}_Z ist ein gewogenes Mittel der Asymmetriefunktion S_Z über alle vorkommenden Streuwinkel. Bei dieser Art der

⁹ BIENLEIN, H., K. GÜTHNER, H. V. ISSENDORFF u. H. WEGENER: Nucl. Instrum. (im Druck). — Vortrag auf der Pariser Tagung über Nieder-Energie-Kernphysik, Juli 1958.

Messung und Auswertung entfallen eine Reihe von Fehlern apparativer und prinzipieller Natur⁹.

An dem so gewonnenen Wert von $P \cdot \bar{S}_Z$ sind folgende Korrekturen anzubringen:

a1) Zweifach- und Mehrfachstreuung in der Streufolie wurde theoretisch nach¹⁰ berücksichtigt. Die Ergebnisse von¹⁰ wurden dazu auf andere Ordnungszahlen erweitert. Formeln sind im Anhang angegeben. Für jedes Element wurde mit mindestens zwei verschieden dicken Streufolien gemessen. Die gemessene Dickenabhängigkeit ist in Übereinstimmung mit der theoretischen (Fortführung und Erweiterung von¹¹).

a2) Die Ce-Streufolien oxydierten beim Herstellen und Einsetzen zu CeO_2 . Die Streuung am Sauerstoff wurde nach⁵ berechnet. Die Korrektur beträgt 3%. Nach der Messung wurde festgestellt, daß die Ce-Schichten, vermutlich bei der Oxydation, wellig geworden waren. Die Extrapolation auf Schichtdicke null erfolgte deshalb nur experimentell, weil die wahre Schichtdicke unbekannt war.

Folgende Korrekturen sind bei der Auswertung für das Produkt $P \cdot \bar{S}_Z$ nötig, dagegen für S_Z . b1) Die Depolarisation im Präparat, b2) die unvollständige Spinumlenkung, b3) die Rückstreuung aus dem Elektronenauslaufgefäß. Letzteres gilt nicht exakt, da die verschiedene Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuer berücksichtigt werden müßte. Da die Korrektur nur 2,8% beträgt, sind diese Feinheiten ohne Bedeutung. Die verschiedene Auffächerung des durchgehenden Bündels durch Vielfachstreuung ist ohne Einfluß auf die Rückstreuung, da diese Elektronen aus geometrischen Gründen nicht in die Zähler gelangen können.

Herstellung der Streufolien: Als Träger für die Streuschichten dienen Astralon-Folien* von 30 bis 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Man gewinnt sie durch Lösen von wenig Astralon in Äthylidenchlorid und Spreiten der Lösung auf einer Wasseroberfläche. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kann die Folie auf einem Metallrahmen von 60 mm \varnothing aus dem Wasser gehoben und gespannt werden. Zum Bedampfen wird die mechanisch sehr feste Folie mit Glyzerin auf eine Glasplatte zur Wärmeableitung geklebt. Die richtige Glyzerinmenge ist wesentlich für das Zustandekommen einwandfreier Folien. Zu wenig Glyzerin ergibt wellige, zu viel ergibt rissige Aufdampfschichten. Aufgedampft wurde eine kreisförmige Schicht von 40 mm \varnothing (und ein Steg zur Erdung) bei etwa 10^{-4} Torr. Nach dem Bedampfen werden die Folien in Wasser von der Glasplatte gelöst und getrocknet. Man erhält homogene und spiegelglatte Schichten. Ihr Gewicht wurde mit einer Analysenwaage bestimmt.

* In früheren Arbeiten wurde irrtümlich Plexiglas als Folienträger angegeben.

¹⁰ WEGENER, H.: Z. Physik **151**, 252 (1958).

¹¹ BIENLEIN, H.: Erlanger Diss. 1958.

§ 3. Meßergebnisse und Diskussionen

Die Messungen wurden mit Elektronen von 120 keV ($\beta = 0,58$), 155 keV ($\beta = 0,64$) und 209 keV ($\beta = 0,70$) durchgeführt ($\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}} = 4\%$,

Tabelle

	Element			
	Au	Ce	Ag	Cu

$\beta = 0,58, E_{\text{kin}} = 120 \text{ keV}$				
$Z \dots\dots\dots$	79	58	47	29
$PS \dots\dots\dots$	$0,174 \pm 0,003$	$0,103 \pm 0,005$	$0,062 \pm 0,004$	$0,042 \pm 0,002$
$S_Z/S_{\text{Au}} \dots\dots$	1	$0,592 \pm 0,035$	$0,349 \pm 0,028$	$0,244 \pm 0,012$
$P_{\text{eff}} \dots\dots\dots$	0,515	0,515	0,529	0,515
$-\bar{S}_{\text{exp}} \dots\dots$	$0,338 \pm 0,010$	$0,200 \pm 0,012$	$0,118 \pm 0,016$	$0,0825 \pm 0,004$
$-\bar{S}_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,404 \pm 0,012$		$0,183 \pm 0,006$	
$-S_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,419 (Z = 80)$		$0,192 (Z = 48)$	

$\beta = 0,64, E_{\text{kin}} = 155 \text{ keV}$				
$Z \dots\dots\dots$	79	58	47	29
$PS \dots\dots\dots$	$0,228 \pm 0,005$	$0,144 \pm 0,005$	$0,117 \pm 0,003$	$0,059 \pm 0,002$
$S_Z/S_{\text{Au}} \dots\dots$	1	$0,631 \pm 0,030$	$0,512 \pm 0,015$	$0,216 \pm 0,009$
$P_{\text{eff}} \dots\dots\dots$	0,585	0,585	0,585	0,585
$-\bar{S}_{\text{exp}} \dots\dots$	$0,390 \pm 0,008$	$0,246 \pm 0,014$	$0,199 \pm 0,006$	$0,101 \pm 0,003$
$-\bar{S}_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,413 \pm 0,012$		$0,190 \pm 0,006$	
$-S_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,429 (Z = 80)$		$0,200 (Z = 48)$	

$\beta = 0,70, E_{\text{kin}} = 209 \text{ keV}$				
$Z \dots\dots\dots$	79	58	47	29
$PS \dots\dots\dots$	$0,272 \pm 0,005$	$0,158 \pm 0,005$	$0,122 \pm 0,003$	$0,061 \pm 0,003$
$S_Z/S_{\text{Au}} \dots\dots$	1	$0,580 \pm 0,030$	$0,450 \pm 0,015$	$0,225 \pm 0,015$
$P_{\text{eff}} \dots\dots\dots$	0,646	0,646	0,646	0,646
$-\bar{S}_{\text{exp}} \dots\dots$	$0,421 \pm 0,008$	$0,244 \pm 0,016$	$0,190 \pm 0,006$	$0,094 \pm 0,006$
$-\bar{S}_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,421 \pm 0,012$		$0,197 \pm 0,006$	
$-S_{\text{theor}} \dots\dots$	$0,436 (Z = 80)$		$0,208 (Z = 48)$	

$\Delta\beta/\beta = 1\%$). Wie schon erwähnt, wurde unter einem festen Streuwinkel von 120° gemessen. Folgende Streusubstanzen wurden verwendet: ^{13}Al , ^{29}Cu , ^{47}Ag , ^{58}Ce und ^{79}Au .

Die Tabelle zeigt die Meßergebnisse.

Zur Auswertung: In PS sind nur die in §2 unter a) genannten Korrekturen enthalten. S_Z/S_{Au} ist der Quotient der experimentellen Werte PS . Diese benötigen keine Kenntnis über P . Man kann annehmen, daß der Polarisationsgrad P der Co-60-Elektronen $-v/c$ beträgt (erlaubter GT -Übergang). Dann läßt sich \bar{S}_{exp} aus PS durch Division

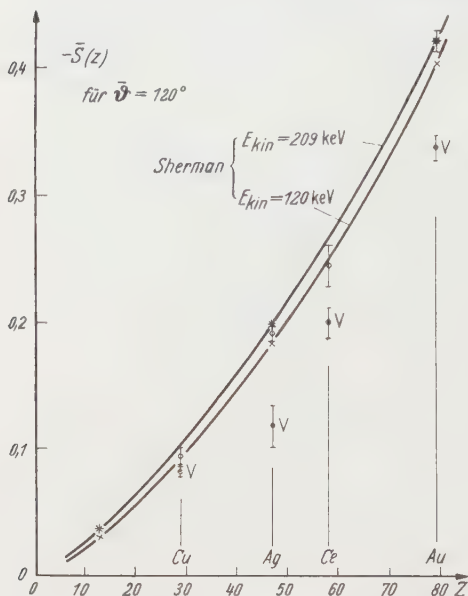


Fig. 2. Die Mott-Streuasymmetriefunktion S in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z des Streuers. Die theoretischen Werte sind SHERMAN⁵ entnommen, für unsere Geometrie gemittelt und auf $Z = 79$ bzw. 47 extrapoliert. Für 200 keV Elektronenenergie stimmen die experimentellen Werte mit den theoretischen überein, für 120 keV liegen die experimentellen niedriger. Man kann schließen, daß bei 200 keV ein Einfluß der Abschirmung nicht mehr bemerkbar ist, während er bei 120 keV etwa 15% beträgt. Die Meßwerte bei 120 keV sind mit „V“ gekennzeichnet

mögliche Fehler durch Interpolation. Bei \bar{S}_{exp} ist nur der statistische Fehler (um 3%) angegeben. Ein systematischer Fehler der Korrektur kann 2% betragen⁹.

Fig. 3 zeigt alle uns bekannten Werte (theor und exp) für S in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für $\vartheta = 120^\circ$, $Z = 79$ oder 80. Dabei ist an unseren Meßwerten die Korrektur für endliche Raumwinkel angebracht worden. Die Sherman-Werte sind die von diesem tabellierten.

Man erkennt, daß für eine Elektronenenergie von 200 keV die gemessenen Werte mit den von SHERMAN berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Bei kleineren Energien liegen die gemessenen Werte tiefer. Das läßt darauf schließen, daß bei Energien

durch P_{eff} gewinnen. Der Wert von \bar{S}_{exp} wird verglichen mit \bar{S}_{theor} . Dieser Wert wurde aus den von SHERMAN⁵ berechneten Werten durch ein gewogenes Mittel über die im Experiment zugelassenen Raumwinkel gewonnen, wobei auf die richtige Ordnungszahl des Streuers interpoliert wurde. S_{theor} gibt die tatsächlich von SHERMAN tabellierten Werte an, jedoch für den richtigen v/c -Wert interpoliert. — Die theoretischen Werte wurden nur für Au und Ag angegeben, da nur hier eine sinnvolle Interpolation möglich ist. In Fig. 2 wurden die Resultate für zwei Energien dargestellt. Eingezeichnet ist \bar{S}_{theor} sowie \bar{S}_{exp} als Funktion der Ordnungszahl Z . Bei der Fehlerangabe von \bar{S}_{theor} (in der Tabelle) wurde eine Unsicherheit der Sherman-Rechnung von 1% angenommen. Der Rest sind

größer 200 keV die Hüllenabschirmung keine Rolle spielt, während ihr Einfluß bei kleineren Energien bemerkbar wird.

Die gemessenen Ag-Werte sind in Übereinstimmung mit früheren Messungen der Arbeitsgruppe¹².

Die numerischen Rechnungen mit Berücksichtigung der Abschirmung konnten früher leider nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt werden, so daß ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint. Interessanterweise stimmt der relative Einfluß der Abschirmung nach MOHR und

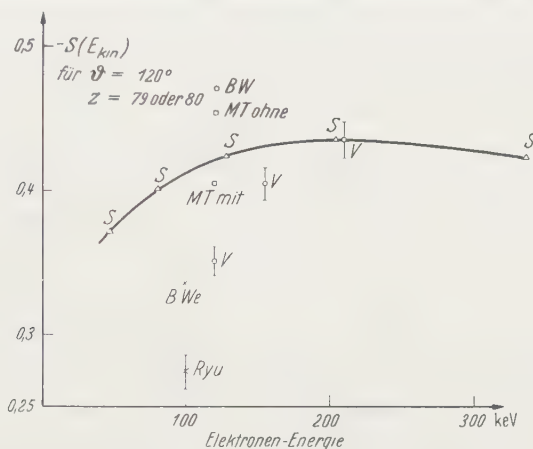


Fig. 3. Die Mott-Streuasymmetriefunktion S in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. S Rechnungen von SHERMAN ohne Berücksichtigung der Abschirmung, BW Rechnungen von BARTLETT und WATSON ohne Berücksichtigung der Abschirmung, BWe Rechnungen von BARTLETT und WELTON mit Berücksichtigung der Abschirmung, MT Rechnungen von MOHR und TASSIE ohne bzw. mit Berücksichtigung der Abschirmung, Ryu Experiment von RYU, V Experiment der Verfasser

TASSIE⁶ mit der relativen Abweichung des Sherman-Wertes vom Meßwert überein. Es sind jetzt weitere theoretische Rechnungen abzuwarten.

Der experimentelle Wert von RYU³ (aus Doppelstreuung) liegt gegenüber unseren Messungen etwas zu tief. Dies kann herrühren von der von ihm nur ungenügend berücksichtigten Rückstreuung von den Gefäßwänden (Korrektion b 3, § 2). Seine Messungen über die Winkelabhängigkeit der Streuasymmetrie S bestätigen diese Vermutung. Dies gilt übrigens auch für die Messungen von PETTUS⁴ (der mit anderen Streuwinkeln arbeitet als wir). Andere Messungen (Doppelstreuung unpolarisierter Elektronen und Einfachstreuung polarisierter Elektronen des β -Zerfalls) bei $\vartheta = 120^\circ$ sind uns nicht bekannt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. FLEISCHMANN für sein förderndes Interesse.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Deutsche Wissenschaftliche Komitee der Research Corporation, New York, stellten Geräte zur Verfügung. Das Präparat fertigte die Firma Buchler, Braunschweig.

¹² BIENLEIN, H., R. FLEISCHMANN u. H. WEGENER: Z. Physik **150**, 80 (1958).

Anhang. Schichtdickenkorrektur

Nach ¹⁰ beträgt der Einfluß der Kleinwinkel- und Zweifachstreuung auf die Sherman-Funktion:

$$\frac{\delta S}{S} = (v_1 \cdot h + v_2 \cdot f) \cdot d \cdot \varrho.$$

Im Falle Gold $Z=79$ wurden in ¹⁰ für h und f Formeln, für v_1 und v_2 Tabellen angegeben. Für beliebiges Z , Atomgewicht A , Geschwindigkeit $\beta = v/c$ und Schichtdicke $d \cdot \varrho$ findet man wie in ¹⁰:

$$\begin{aligned} h &= \ln \left\{ 1,13 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{cm}^2}{g} Z^{\frac{1}{2}} \cdot A^{-1} \cdot \beta^{-2} \cdot d \cdot \varrho \right\}, \\ f &= 1,5 - \frac{1}{3} \ln \left\{ 2,1 \frac{\text{cm}^2}{g} \frac{Z(Z+1)}{A} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^4} \cdot d \varrho \right\} - \\ &\quad - 0,3 \cdot \left\{ 2,1 \frac{\text{cm}^2}{g} \frac{Z(Z+1)}{A} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^4} \cdot d \varrho \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Zur Berechnung von v_1 dient:

$$v_1 = 0,602 \cdot \frac{Z(Z+1)}{A} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^4} \cdot b.$$

Die in ¹⁰, Formel (10) angegebene Größe b enthält neben dem Streuwinkel ϑ_S die aus der Sherman-Funktion S gebildete Größe $T(\cos \vartheta) = S(\vartheta)/\sin \vartheta$.

Die Berechnung von v_2 erfolgt nach (28) in ¹⁰. Die dazu nötigen Wirkungsquerschnitte $A(0) = d\sigma_0(90^\circ)/d\Omega$ und $A(\sin \vartheta_S) = d\sigma_0(\vartheta_S - 90^\circ)/d\Omega$ sind ebenso wie $S(\vartheta)$ nur für einige Ordnungszahlen tabelliert. Da aber

$$d\sigma_0/d\Omega \approx \frac{Z^2}{80^2} \cdot d\sigma_0(\vartheta, Z=80)/d\Omega \cdot g_1(Z, \vartheta),$$

$$S(\vartheta, Z) \approx \frac{Z}{80} \cdot S(\vartheta, Z=80) \cdot g_2(Z, \vartheta)$$

mit g_1 und g_2 langsam veränderlich mit Z und ϑ , läßt sich bequem auf nicht tabellierte Ordnungszahlen interpolieren.

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

Polarisations-Korrelations-Messungen am Na^{24}

Von

TH. MAYER-KUCKUK und R. NIERHAUS

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

An arrangement for the measurement of angular correlations between β -particles and circular polarized γ -radiation is described and a result on Na^{24} is given. A correlation coefficient $A = (+0,12 \pm 0,03)$ was obtained, which indicates a ratio of Gamow-Teller to Fermi matrix element $M_G/M_F > 10$.

1. Einleitung

Die γ -Strahlung, die auf einen radioaktiven β -Übergang folgt, ist im allgemeinen zirkular polarisiert, sobald der Winkel ϑ zwischen β -Teilchen und γ -Quant festgelegt ist. Für erlaubte β -Übergänge ist der Polarisationsgrad der γ -Strahlung $\star P_\gamma = A \cdot (v/c) \cdot \cos \vartheta^1$ (v Elektronengeschwindigkeit, c Lichtgeschwindigkeit). Der Asymmetriekoeffizient A hängt nicht von v und ϑ ab, wohl aber von der Spinfolge des β - γ -Übergangs, von der Multipolarität der γ -Strahlung, von den Kopplungskonstanten des β -Zerfalls und vom Verhältnis der Kernmatrixelemente M_F und M_G . Über dieses Verhältnis und über die Spinfolge lassen sich durch eine Bestimmung von A Aussagen gewinnen. Man beobachtet hierzu den Polarisationsgrad P_γ der γ -Quanten, die in Koinzidenz mit β -Teilchen unter einem geeigneten Winkel ϑ ausgesandt werden. Zur Messung von P_γ läßt sich die Tatsache benutzen, daß der Wirkungsquerschnitt für Compton-Streuung an polarisierten Elektronen von der Zirkularpolarisation der γ -Quanten abhängt. Die Theorie dieses Analysierprinzips ist von H. A. TOLHOEK² zusammenfassend dargestellt worden; die praktische Anwendung diskutierte H. SCHOPPER³. Als Streukörper dient magnetisiertes Eisen. Aus der Differenz der Koinzidenzzählraten, die bei entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen gemessen werden, läßt sich die Polarisation der γ -Strahlung berechnen. Solche Messungen sind bereits mehrfach ausgeführt worden⁴⁻⁹.

^{*} P_γ soll positiv sein, wenn die γ -Strahlung rechtszirkular polarisiert ist, d.h. wenn die Spins der Quanten vorzugsweise in Fortpflanzungsrichtung zeigen.

¹ ALDER, K., B. STECH u. A. WINNER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

² TOLHOEK, H. A.: Rev. Mod. Phys. **28**, 277 (1956).

³ SCHOPPER, H.: Nucl. Instrum. **3**, 158 (1958).

⁴ BOEHM, F. u. A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **106**, 1364 (1957); **107**, 1202, 1462 (1957).

⁵ BOEHM, F.: Phys. Rev. **109**, 1018 (1958).

⁶ BOEHM, F.: Z. Physik **152**, 384 (1958).

⁷ APPEL, H., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **149**, 103 (1957).

⁸ SCHOPPER, H.: Phil. Mag. **2**, 710 (1957).

⁹ BOEHM, F., u. A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **109**, 456 (1957).

Im folgenden wird zunächst eine Anordnung nach diesem Prinzip beschrieben. Sodann wird über Polarisations-Korrelations-Messungen am Na^{24} berichtet. Über den Asymmetriekoeffizienten dieses Isotops liegen einander widersprechende Angaben vor. H. SCHOPPER⁸ fand einen negativen Wert von $(-0,07 \pm 0,05)$; F. BOEHM und A. H. WAPSTRA⁹ dagegen erhielten einen positiven Koeffizienten von $(+0,07 \pm 0,04)$.

2. Anordnung

Die Anordnung ist in Fig. 1 skizziert. Die vom Präparat ausgehenden β -Teilchen werden durch einen Anthrazen-Kristall nachgewiesen. Seine Dicke wird jeweils entsprechend der Reichweite der β -Teilchen gewählt, um den beim Vorliegen einer γ -Kaskade entstehenden Untergrund an γ - γ -Koinidenzen klein zu halten.

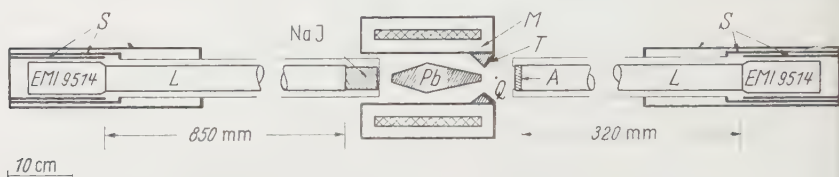


Fig. 1. Skizze der Anordnung. *M* Streumagnet, *Pb* Bleiabsorber, *L* Lichtleiter aus Plexiglas, *S* Streufeldabschirmungen aus μ -Metall und Eisen, *A* Anthrazenkristall. Die Quellenfolie *Q* wird von Nylonfäden gehalten. *T* ist ein Bleiabsorber, der zur Herabsetzung der β -Rückstreuung mit Trolitul überzogen ist.

Die geometrische Nachweiswahrscheinlichkeit des β -Zählers beträgt 5,4%, die Halbwertbreite der Cs^{137} -Konversionslinie im β -Zähler 12%. Die γ -Strahlung wird nach der Streuung im magnetisierten Eisenrohr des Polarisations-Ansalyators durch einen NaJ-Kristall nachgewiesen. Der hier verwendete Magnet ist uns in dankenswerter Weise von Professor F. BOEHM zur Verfügung gestellt und bereits früher beschrieben worden⁹. Die Szintillationen der beiden Kristalle werden über Plexiglaslichtleiter magnetisch abgeschirmten E. M. I. 9514-Vervielfachern zugeleitet.

Die 13stufigen Vervielfacher haben Spannungsteiler aus Drahtwiderständen, durch die ein Querstrom von je 8 mA fließt. An den Anoden treten negative Impulse von maximal 150 V auf, die auf das Gitter je eines kathodenstromstabilisierten Limiters¹⁰ mit der Pentode E 180 F gehen. Die Limiter sind bei $-2,4$ V angesteuert und mit der schnellen Koinzidenzstufe einer Koinzidenz-Anordnung nach BELL, GRAHAM und PETCH¹¹ verbunden. Die Koinzidenz-Auflösezeit der schnellen Stufe wird durch ein Reflexionskabel definiert, das die Impulslänge auf $2 \cdot 10^{-8}$ sec beschränkt. Von der sechsten Dynode jedes Vervielfachers werden über Kathodenfolger energieproportionale Impulse auf Linearverstärker und Diskriminatoren (Atomic Model 218) geführt. Die Diskriminator-Ausgangsimpulse gehen zusammen mit den Impulsen aus der schnellen Koinzidenzstufe auf die langsame Koinzidenzstufe. Registrierung und Umpolung erfolgen vollautomatisch; sie werden durch einen Zeitgeber mit einem Quarzoszillator gesteuert. Die eingestellte Meßzeit war für die Messungen am Co^{60} und am Na^{24} 559,24 sec. Während der Umpolpause (25 sec) werden die 3fach-Koinzidenzzählrate und die Zählrate der analysierten β - und γ -Impulse gedruckt.

¹⁰ LEWIS, I. A. D., u. F. H. WELLS: Millimicrosecond Pulse Techniques. London 1954.

¹¹ BELL, R. E., R. L. GRAHAM u. H. E. PETCH: Canad. J. Phys. **30**, 35 (1952).

3. Kontrollmessungen

Auf Änderungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten im β - und γ -Zähler, die beispielsweise durch kleine Schwankungen der Verstärkung im Verlauf einer längeren Messung auftreten, kann exakt korrigiert werden, sofern nur der Koinidenzwirkungsgrad konstant bleibt. Es wäre denkbar, daß er z. B. über einen Laufzeiteffekt im Vervielfacher durch das Streufeld des Magneten beeinflusst wird. Deshalb wurde ein Kontrollversuch mit Co^{60} unternommen, bei dem der Absorptionskonus aus dem Streumagneten entfernt und der Magnet auf der Innenwand mit Blei ausgekleidet war, so daß keine nennenswerte Streuung am Eisen auftrat. Die relative Zählratenänderung beim Umpolen betrug unter diesen Umständen

$$\frac{2(N^+ - N^-)}{(N^+ + N^-)} = (1 \pm 4) \cdot 10^{-4}.$$

Schwankungen des Koinidenzwirkungsgrads im Verlauf einer längeren Messung waren bei den vorliegenden Koinidenzauflösezeiten τ_S und τ_L sehr klein. Eine willkürliche Verstärkungsvergrößerung von 10% zog nur eine Änderung des Koinidenzwirkungsgrads von weniger als 0,5% nach sich.

Die maximalen Impulshöhenschwankungen betragen im Verlauf einer Messung von etwa 24 Std Dauer bei einem Co^{60} -Präparat 1,7%. Beim Umpolen des Magneten ändertesich die Impulshöhe im β -Zähler um $6 \cdot 10^{-5}$ und im γ -Zähler um $(1,6 \pm 8) \cdot 10^{-5}$. Die Werte sind abgeleitet aus den Zählratenänderungen bei Messungen mit Co^{60} -Quellen: $4,6 \cdot 10^{-5}$ (β -Zähler) und $(1,4 \pm 7) \cdot 10^{-5}$ (γ -Zähler mit starker γ -Quelle). Die Koinidenzauflösezeit der schnellen Koinidenzstufe wurde durch Aufnehmen der Verzögerungskurve bestimmt, die eine Halbwertsbreite von $2\tau_S = 3,9 \cdot 10^{-8}$ sec hatte, während die Koinidenzauflösezeit der langsamen Stufe durch Zählung von zufälligen Zweifachkoinidenzen bestimmt wurde. Für jede der drei Kombinationen von zwei Eingängen war die Auflösezeit $\tau_L = 6 \cdot 10^{-7}$ sec. Um den maximalen Koinidenzwirkungsgrad zu erhalten, mußten die Impulse des β -Zählers vor der schnellen Koinidenzstufe um $2 \cdot 10^{-8}$ sec gegenüber den γ -Impulsen verzögert werden. Der Koinidenzwirkungsgrad betrug dann 90%; er wurde durch sukzessive Verlängerung der Koinidenzauflösezeiten bestimmt.

4. Vergleichsmessungen am Co^{60}

Aus der beim Umpolen beobachteten prozentualen Änderung der Koinidenzzählrate $S_z = 200(N_k^+ - N_k^-)/(N_k^+ + N_k^-)$ ergibt sich der Grad der Zirkularpolarisation der γ -Strahlung P_γ durch $P_\gamma = S_z/\varepsilon$, wo die Größe ε die Wirksamkeit des Analysators beschreibt und sich aus der Geometrie der Anordnung, den Wirkungsquerschnitten für Compton-Streuung an polarisierten Elektronen und der Magnetisierung des Streurohrs berechnen läßt. Für den von uns benutzten Magneten wurde von K. ALDER⁹ die Formel $\varepsilon = 2,9k(1 + 0,13k)/(1 + 0,36k + 0,09k^2)$ abgeleitet. k ist die Energie der einfallenden γ -Strahlung in Einheiten von mc^2 . Diese Formel gibt die Variation von ε mit der Energie in einem nicht zu großen Energie-Intervall genauer wieder als die absolute Größe von ε . Deshalb wurde für die Messungen am Na^{24} nur die Formel $\varepsilon = \text{const } k(1 + 0,13k)/(1 + 0,36k + 0,09k^2)$ benutzt und die Größe der Konstanten durch eine Eichmessung am Co^{60} bestimmt. Als Asymmetrie-Koeffizient für den reinen Gamow-Teller-Übergang Co^{60}

wurde der theoretische Wert $A = -0,33$ (Spinfolge 5—4—2—0) angenommen. Er ist durch mehrfache Messungen gut bestätigt worden¹²⁻¹⁴.

Als Quelle für die Co^{60} -Messungen diente ein Präparat von etwa $30 \mu\text{C}$ Stärke auf einer Glimmerunterlage von $0,5 \text{ mg/cm}^2$. Das mittlere v/c der im β -Zähler registrierten Elektronen betrug $0,64$. Es wurden insgesamt $7 \cdot 10^6$ Koinzidenzen gezählt.

Der Nachweis von γ -Quanten im β -Zähler führt bei Quellen mit einer γ -Kaskade zu einer Vergrößerung der Koinzidenzzählrate durch γ - γ -Koinzidenzen. Zur Abschätzung dieses Beitrags wurden Koinzidenzmessungen mit einem Beryllium-Absorber vor dem β -Zähler gemacht.

γ -Strahlung, die den Absorptionskonus im Innern des Streurohrs durchdrang, war so intensitätsarm, daß sich eine Korrektur darauf erübrigte.

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen ergab sich aus folgender Erwägung. Voraussetzung für das Auftreten einer Koinzidenz in der langsamen Dreifachstufe ist das Eintreffen eines Impulses von der schnellen Koinzidenzstufe. Dieser kann mit einem Impuls aus dem β -Diskriminator systematisch und mit einem γ -Impuls innerhalb der langsamen Koinzidenzauflösezeit τ_L zufällig koinzidieren und umgekehrt. Da der Koinzidenzwirkungsgrad kleiner als 1 ist, können ferner β - mit γ -Impulsen systematisch und innerhalb τ_L mit Impulsen der schnellen Stufe zufällig koinzidieren. Schließlich können alle drei Impulse innerhalb der Koinzidenzauflösezeit zufällig eintreffen.

Aus diesen vier Prozessen resultiert als Näherung für die Zählrate K_z der zufälligen Koinzidenzen

$$K_z = 2\tau_L \{ (n_{k\beta} - 2\tau_L n_k n_\beta) n_\gamma + \frac{3}{4} (n_{k\gamma} - 2\tau_L n_k n_\gamma) n_\beta + \\ + \frac{3}{4} (n_{\beta\gamma} - 2\tau_L n_\beta n_\gamma) n_k \} + 3\tau_L^2 n_k n_\beta n_\gamma.$$

n_β , n_γ und n_k sind die β - und γ -Einzelzählraten, bzw. die Zählrate der schnellen Koinzidenzen. $n_{k\beta}$ ist die Zählrate von langsamen Zweifach-Koinzidenzen zwischen schnellen Koinzidenzen und Impulsen aus dem β -Diskriminator. Sie wurde experimentell bestimmt. Entsprechendes gilt für $n_{k\gamma}$ und $n_{\beta\gamma}$. Die Faktoren $3/4$ rühren von der Annahme her, daß bei systematischen langsamen Zweifach-Koinzidenzen zwischen schnellen Koinzidenzimpulsen und γ -Impulsen, bzw. zwischen β - und γ -Impulsen die mittlere Überdeckungszeit $\tau_L/2$ ist. Bei systematischen langsamen Zweifachkoinzidenzen zwischen schnellen Koinzidenzimpulsen und β -Impulsen wird dagegen als mittlere Überdeckungszeit τ_L angenommen. Die so ermittelte Korrektur der Koinzidenzzählrate betrug beim Co^{60} 4%.

Als relative Zählratenänderung beim Umpolen ergab sich schließlich

$$\frac{2(N_k^+ - N_k^-)}{(N_k^+ + N_k^-)} = (-69,4 \pm 8,0) \cdot 10^{-4}.$$

5. Messungen am Na^{24}

Während beim Co^{60} die Energien der γ -Linien so wenig verschieden sind, daß mit dem ε für die mittlere γ -Energie gerechnet werden kann, liegen beim Na^{24} die zwei γ -Linien weiter auseinander ($1,36$ und $2,75 \text{ MeV}$).

¹² Siehe Ref. 6, sowie H. APPEL u. H. SCHOPPER: Phys. Rev. **109**, 2211 (1958).

¹³ LUNDBY, A., A. P. PATRO u. J. B. STROOT: Nuovo Cim. **6**, 745 (1957).

¹⁴ DEBRUNNER, P., u. W. KÜNDIG: Helv. phys. Acta **30**, 261 (1957).

Die Wirksamkeit des Polarisations-Analysators für dieses Gemisch ist $\varepsilon = (g_1 \cdot \varepsilon_1 + g_2 \cdot \varepsilon_2) / (g_1 + g_2)$, wo ε_1 und ε_2 die Wirksamkeiten bei 1,36 und 2,75 MeV, g_1 und g_2 die Transmissionen bei 1,36 und 2,75 MeV bezeichnen. Für das Verhältnis der Transmissionen wurde der experimentell bestimmte Wert $g_1/g_2 = 1,82$ genommen.

Das Mittel über $\cos \vartheta$ hängt nicht nur von der Geometrie des β -Zählers und der des Polarisations-Analysators, sondern auch von der Energie der γ -Strahlung ab. Der Einfluß der γ -Energie ist jedoch gering und blieb bei dieser Untersuchung unberücksichtigt.

Die Na²⁴-Quellen wurden durch Bestrahlen von NaCl mit Deuteronen im Heidelberger Zyklotron hergestellt. Homogene NaCl-Schichten von 3 bis 4 mm Durchmesser und 1 mg/cm² Flächendichte wurden auf Aluminiumfolie aufgedampft und jeweils etwa 1 Std mit 5 MeV-Deuteronen bestrahlt. Nach Abklingen der Aktivität des gleichzeitig entstandenen Cl³⁸ betrug die Quellenstärke zu Beginn der Messungen zwischen 30 und 50 μ C. Im β -Zähler wurde bei 370 keV, im γ -Zähler bei 150 keV diskriminiert. Das mittlere v/c der Elektronen war 0,88. Es wurde zunächst auf den Abfall korrigiert, dann, wie in Abschnitt 4 beschrieben, auf die Änderungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten des β - und des γ -Zählers, auf zufällige Koinzidenzen und auf γ - γ -Koinzidenzen. Die Korrekturen auf zufällige Koinzidenzen betrugen maximal 7%. Die γ - γ -Koinzidenzzahlrate war 7,9% der totalen systematischen Koinzidenzzahlrate. Für die Bestimmung der relativen Zählratenänderungen beim Umpolen überbrügten sich Totzeitkorrekturen und Korrekturen auf die Zählratenabhängigkeit der Verstärker und Diskriminatoren. Ebenso konnte von einer Korrektur auf die Vervielfachungsänderungen durch die Abnahme der Zählraten während des Abfalls der Präparate verzichtet werden, zumal sich die Spannungsteilerströme nur um maximal 0,03% änderten.

6. Ergebnis und Diskussion

Als Mittel aus 10 Messungen der beschriebenen Art über jeweils etwa zwei Halbwertzeiten ergab sich für Na²⁴ eine relative Zählratenänderung von $(+32,8 \pm 6,8) \cdot 10^{-4}$. Aus dem Vergleich mit Co⁶⁰ folgt dann als Asymmetriekoeffizient für Na²⁴ $A = (+0,12 \pm 0,03)$. Angegeben ist der aus Messung und Vergleichsmessung resultierende mittlere statistische Fehler. Innerhalb dieses Fehlers stimmt unser Wert mit dem von F. BOEHM und A. H. WAPSTRA⁹ gefundenen überein.

Bei einer Spinfolge $4^+ - 4^+ - 2^+ - 0^+$, wie sie beim Zerfall von Na²⁴ vorliegt¹⁵, ergeben die Formeln von ALDER, STECH und WINTHER¹ für den Asymmetriekoeffizienten $A = (0,0834x^2 + 0,745B \cdot x) / (1 + x^2)$, wobei x

¹⁵ Siehe P. M. ENDT u. C. M. BRAAMS: Rev. Mod. Phys. **29**, 683 (1957).

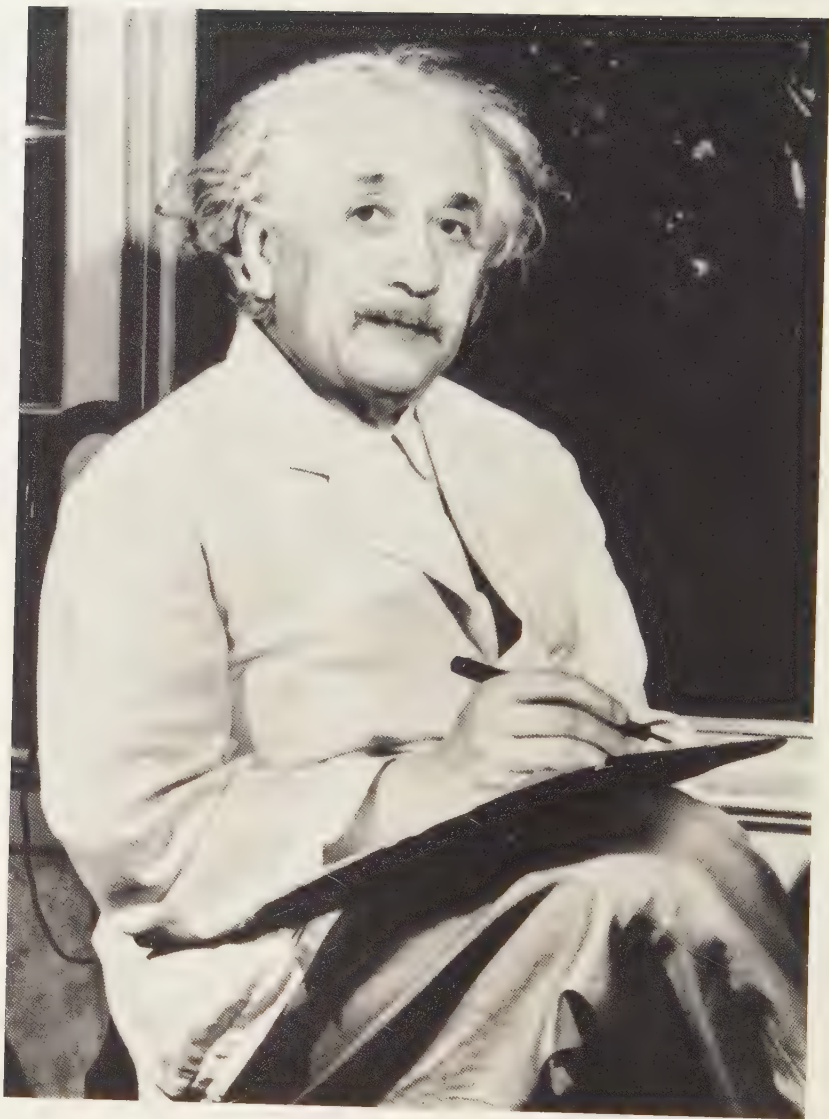
und B bei reellen Kopplungskonstanten¹⁶ und $(V-A)$ Wechselwirkung¹⁷⁻¹⁸ die Bedeutung haben $x = (|C_A|/|C_V|) \cdot (M_G/M_F)$ und $B = +1$. M_G/M_F ist das Verhältnis von Gamow-Teller- zu Fermi-Matrixelement. Mit $|C_A|/|C_V| = 1,2$ folgt dann aus dem gemessenen Koeffizienten $10 < M_G/M_F < 100$. Da hierbei nur der statistische Fehler des Ergebnisses berücksichtigt ist, kann ein reiner Gamow-Teller-Übergang jedoch nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall wäre $A = 0,083$ zu erwarten. Ein beträchtlicher Fermi-Anteil ist unwahrscheinlich, da es sich um einen Übergang mit Isotopenspin-Änderung handelt.

Wir danken Herrn Professor F. BOEHM für viele hilfreiche Beratungen, Herrn Dr. U. SCHMIDT-ROHR für Bestrahlungen am Zyklotron und Herrn Professor B. STECH für lehrreiche Diskussionen. Herrn Professor W. GENTNER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Apparate der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurden benutzt.

¹⁶ BURGY, M. T., V. E. KROHN, T. B. NOVEY, G. R. RINGO u. V. L. TELEGDI: Phys. Rev. Lett. **1**, 324 (1958).

¹⁷ BURGY, M. T., V. E. KRON, T. B. NOVEY, G. R. RINGO u. V. L. TELEGDI: Phys. Rev. **110**, 1214 (1958).

¹⁸ LAUTERJUNG, K. H., B. SCHIMMER u. H. MAIER-LEIBNITZ: Z. Physik **150**, 657 (1958) und post-deadline paper presented at the Ithaca meeting of the Amer. Phys. Soc. 1958.



dpa

Albert Einstein.

ALBERT EINSTEIN

* 14. 3. 1879

† 18. 4. 1955

Zeitschrift für Physik,
Band 154 (1959)

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

**Ein röntgenographischer Beweis
für die „Punktstruktur“ der Elektronen***

Von
R. HOSEMANN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. November 1958)

Es wird an Hand von Messungen der Compton-Streuung durch Woo (1926, 1927) und der neuerdings von VIERVOLL und ÖGRIM (1949) berechneten Atomfaktoren bewiesen, daß die auf WENTZEL (1927) zurückgehende quantenmechanische Deutung der Röntgeninterferenzen bei Atomen höherer Ordnungszahl ($Z > 10$) versagt. Eine allgemeingültigere Struktur- und Interferenztheorie wird mitgeteilt, die die quantenmechanische, auf WENTZEL (1927) zurückgehende und die klassische, auf RAMAN (1928) und COMPTON (1930) zurückgehende als Sonderfälle mit enthält. Als erstes Ergebnis wird gefunden, daß jedes Elektron eine Ladungswolke darstellt, deren Durchmesser die Compton-Wellenlänge nicht übertreffen kann, also höchstens $0,024 \text{ \AA}$ groß ist.

I. Die experimentellen Tatsachen

Fig. 1 zeigt die von verschiedenen Autoren gemessene Winkelabhängigkeit der gesamten an Argongas gestreuten Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung, umgerechnet auf S. Diese Größe ist folgendermaßen definiert:

Ist f_e^2 der Thomson-Faktor, f_θ^2 der Polarisationsfaktor, f^2 der Atomfaktor, J_0 die Primärintensität, r der Abstand zwischen streuendem Präparat und Detektor, N die Zahl der Gasatome und Z ihre Ordnungszahl, so gilt für die gesamte, im Detektor registrierte Streuintensität J (Fluoreszenzstrahlung ausgenommen) bekanntlich nach DEBYE (1915) und EHRENFEST (1915)

$$J = f_e^2 f_\theta^2 \frac{J_0}{r^2} N Z S(b) \tag{1}$$

mit

$$S(b) = f^2(b)/Z + S_2(b). \tag{2}$$

Ist s_0 ein Einheitsvektor in Richtung der Primärstrahlung und s ein solcher in Richtung der gestreuten Strahlung und ist λ bzw. λ' die

* Der Begriff „Punktstruktur“, eingehend in der „Beugungsmikroskopie“ von HOSEMANN-BONART (1956) behandelt, besagt nur, daß die Elektronendurchmesser klein sind gegenüber dem durch den reziproken Radius der Ewaldschen Ausbreitungskugel gegebenen Auflösungsvermögen, das bei den üblicher Weise benutzten Röntgenstrahlen in der Nähe von $0,1 \text{ \AA}$ liegt. Er besagt also keinesfalls, daß sie etwa Thomsonsche ideale Punkte oder Diracsche δ -Funktionen sind.

Wellenlänge der primären bzw. gestreuten Strahlung, so gilt für die Variable b in (1) und (2)

$$b = \frac{s}{\lambda'} - \frac{s_0}{\lambda}; \quad |b| = u = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}. \quad (3)$$

In der rechts stehenden Gleichung ist vereinfachend angenommen, daß λ praktisch gleich ist λ' . Dann ist 2θ der Streuwinkel. S_2 wird in der heutigen Darstellung „inkohärente“ oder „verschobene“ oder „modifizierte“ Streustrahlung genannt. Die experimentelle Erfahrung liefert

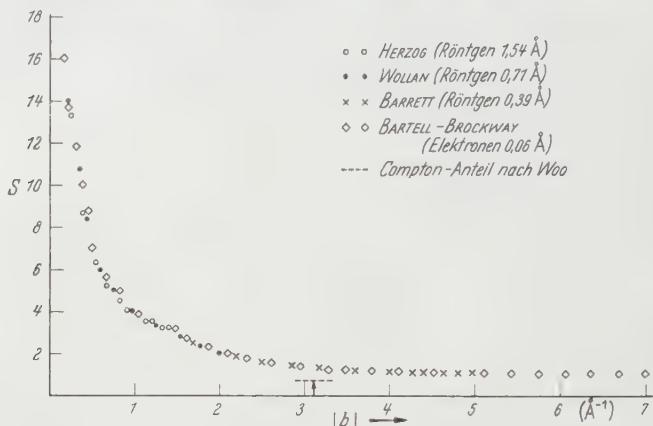


Fig. 1. Die an Argongas gemessene Intensitätsfunktion S [s. Gl. (1) und (32)]. Der bei $|b| = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ stehende Pfeil kennzeichnet durch seine Lage den Meßort von Woo (1926) und durch seine Länge den bei Kalium gemessenen Anteil αS_2 mit $\alpha = 0,85$ an spektral verschobener Strahlung. Ein Anteil $\bar{f}^2/Z = 0,29$ rührt vom mittleren Atomfaktor her, der Rest $(1 - \alpha)S_2$ ist die neuartige unverschobene Thomson-Streuung, die rechts von der Meßstelle nichts anderes darstellt als „Gasinterferenzen“ am Thomas-Fermi-Elektronengas der Atomschale. Da sie bis $|b| = 7 \text{ \AA}^{-1}$ nicht merklich absinkt, kann der Durchmesser eines Elektrons nicht größer als die Compton-Wellenlänge sein [s. Gl. (39)]

für beliebige Streukörper, auch Flüssigkeiten und Mosaikkristalle, für sie folgende Grenzwerte:

$$\lim_{u \rightarrow 0} S_2 = 0; \quad S_2 \sim 1 \quad \text{für} \quad 3 \text{ \AA}^{-1} \lesssim u \lesssim 5 \text{ \AA}^{-1}. \quad (4)$$

Der erste Summand rechts in (2) dagegen gilt nur für einatomige Gase weit unterhalb des kritischen Punktes. Ist ψ eine Schrödingersche Eigenfunktion und $\mathfrak{F} = \int e^{-2\pi i(b \cdot x)} dv_x$ das Symbol für die dreidimensionale Fourier-Transformation (x ein Radiusvektor, der den physikalischen Raum aufspannt, dv_x ein Volumelement dieses dreidimensionalen Raumes), so liefert eine weitere experimentelle Erfahrung die Relation:

$$f(b) = \mathfrak{F}(\psi \psi^*), \quad (5)$$

falls man ψ mittels der Methode des self consistent field von HARTREE (1928) und D. R. HARTREE-W. HARTREE (1938) in einer Art iterierter

Störungsrechnung aus der Schrödingerschen Wellengleichung (SCHRÖDINGER 1926) unter Benutzung des elektrischen Potentials des Atomkerns berechnet*.

Bei Elektroneninterferenzen hat man f durch $Z - f$ zu ersetzen, erhält bei Gasinterferenzen also anstatt von (2)

$$S = (Z - f)^2/Z + S_2, \quad (6)$$

während in (1) f_s^2 der Born-Mott-Faktor (BORN 1926 und MOTT 1930) und $f_\vartheta^2 = 1/\sin^4 \vartheta$ ist. VIERVOLL und ÖGRIM (1949) haben (5) bis herauf zu $u = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. Dabei zeigt sich, daß die Größe f^2/Z dort praktisch gegen 1 vernachlässigbar ist für alle Atome unterhalb der Ordnungszahl $Z = 29$:

$$f^2/Z \ll 1 \quad \text{für} \quad u \gtrsim 5 \text{ \AA}^{-1}. \quad (7)$$

In der weiter unten gegebenen Tabelle 1 sind die Werte von f und f^2/Z nach VIERVOLL-ÖGRIM für einige Atome an der Stelle $u = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ wiedergegeben.

Untersucht man die Röntgen- und Elektroneninterferenzen an Mosaikkristallen, so ist die gesamte heutige experimentelle Erfahrung wieder durch (1) und (4) gegeben. Statt (2) hat man aber nach der Kristallgittertheorie von LAUE (1914) und einer einfachen Temperaturtheorie von DEBYE (1914) und WALLER (1925) zu schreiben**, wobei N die Zahl der Atome im Kristall ist:

$$S = \frac{D^2 f^2}{ZN} Z^{1/v_r} + \frac{f^2}{Z} (1 - D^2) + S_2. \quad (8)$$

Dabei errechnet sich der Temperaturfaktor D zu

$$D = e^{-M u^2}, \quad (9)$$

wobei M aus der Temperatur des Mosaikkristalls und seiner charakteristischen Temperatur errechenbar ist. Bei Zimmertemperatur ist D^2 für die hier behandelten Atome bei $u = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigbar klein gegen 1. Z^{1/v_r} ist die Gitterpunktfunktion von EWALD (1940), die nur in den reziproken Gitterpunkten von Null verschiedene Werte hat. Der zweite Summand in (8) dagegen stellt eine diffuse Untergrundstreuung,

* Die von BARTELL und BROCKWAY (1953) gefundenen Differenzen zwischen Theorie und Daten der Elektroneninterferenzen sind so geringfügig, daß sie hier nicht diskutiert zu werden brauchen. Das gleiche gilt für die von HOSEMAN-SCHOKNECHT (1957) und SCHOKNECHT (1957) im NaCl-Kristall gefundenen Abweichungen, die auf in den wellenmechanischen Berechnungen noch nicht erfaßten Polarisationserscheinungen zwischen benachbarten Ionen beruhen und im Sinn einer von FAJANS und JOOS (1924) gegebenen Erklärung gedeutet werden können.

** Für das Folgende genügt es, allein diese erste einfache Temperaturtheorie zu diskutieren.

die sog. „Temperaturstreuung“, auch außerhalb der Kristallreflexe dar und ist im Gegensatz zu S_2 nicht in der Wellenlänge verschoben. Die Quantenmechanik lehrt, daß S_2 in (8) dasselbe wie in (6) ist.

Dies entspricht auch der experimentellen Erfahrung. Mißt man nämlich die Integralintensität in jedem Kristallreflex, so kann man aus ihr $D^2 f^2$ am Orte des Reflexes errechnen. Dies ist in Fig. 2 am Beispiel

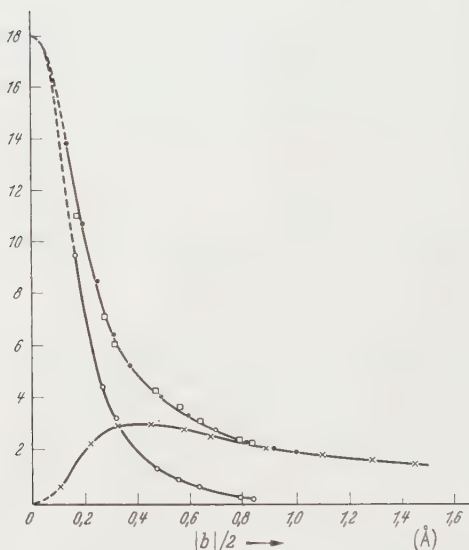


Fig. 2, Experimenteller Beweis, daß die Streukomponente S_2 für Gase [Gl. (6)] und Mosaikkristalle [Gl. (8)], dieselbe ist (nach COMPTON-ALLISON 1935). ●●● Meßwerte S für Argongas von WOLLAN (1931). ○○ ○○ Meßwerte $D^2 f^2$ aus Kristallreflexen von Sylvin (JAMES-BRINDLEY 1928). × × × Meßwerte $S - D^2 f^2$ des gesamten diffusen Untergrundes zwischen den Kristallreflexen von Sylvin (HARVEY 1933). □ □ □ Summe der beiden Sylvinkurven liefert praktisch das S von Argon

von Sylvin (KCl) gezeigt. Da K^+ und Cl^- dieselbe Elektronenzahl $Z=18$ haben, sind ihre Atomfaktoren praktisch identisch. Die Kurve (○ ○) stellt die Meßwerte $D^2 f^2$, die Kurve (× ×) die Meßwerte des durch den zweiten und dritten Summanden in (8) gegebenen diffusen Untergrundes dar. Addiert man beide zur Kurve (□ □), so folgt für diese aus (8), weil das Integral von $Z^{1/3}$ durch N gegeben ist:

$$\frac{1}{Z} [D^2 f^2 + f^2 (1 - D^2)] + \left\{ \begin{array}{l} S_2 = f^2/Z + S_2. \end{array} \right\} \quad (10)$$

In Fig. 2 ist außerdem die S -Kurve aus Fig. 1 durch (●●●) wiedergegeben. Da nun Argon dieselbe Ordnungszahl $Z=18$ wie K^+ und Cl^- hat und (10) identisch ist mit (2), so folgt aus der Übereinstimmung der Kurven (●●●) und (□ □), daß S_2 innerhalb der Meßfehler nur von der Struktur eines Atoms abhängt, nicht aber davon, ob sich die Atome in einem Gas oder in einem Festkörper zusammenlagern.

Stellt man in den gebeugten Strahl einen Kristallanalysator, so kann man diese Strahlung spektral zerlegen. KALLMANN und MARK (1926) haben Li-Metallpulver mit Cu-K-Strahlung ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) bestrahlt und die Streustrahlung in einem Debye-Scherrer-Ring und links und rechts von ihm in dieser Weise analysiert. Sie fanden bei allen drei Messungen eine etwa gleichstarke verschobene Streustrahlung S_2 , während die starke Intensitätszunahme im Reflex nur auf unverschobener Streustrahlung beruhte, also nur durch den ersten Summanden

in (8) hervorgerufen sein konnte. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß S_2 nur von den inneren Eigenschaften der Atome abhängt.

Woo (1926, 1927) hat mit der weit härteren Ag-K-Strahlung ($\lambda = 0,56 \text{ \AA}$) noch viele andere Metallpulver bei einem Streuwinkel von $2\theta = 120^\circ$ untersucht. Es folgt aus (3) für den u -Wert dieser Messung also

$$u = \frac{2 \sin 60^\circ}{0,56} = 3,1 \text{ \AA}^{-1}.$$

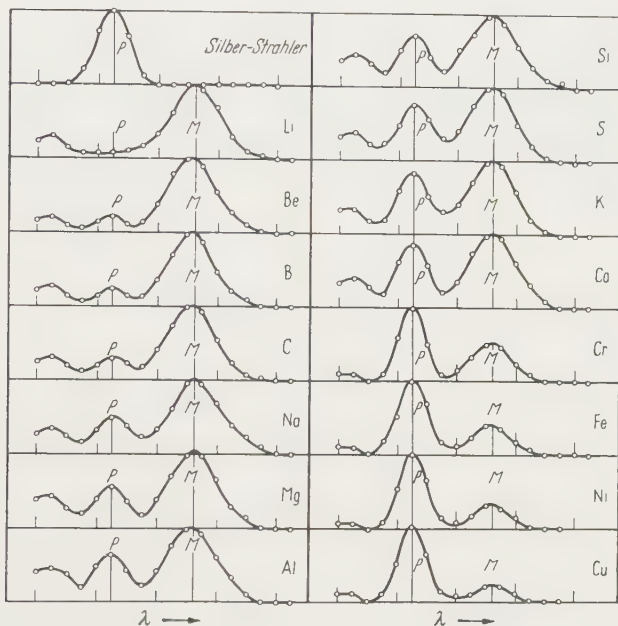


Fig. 3. Spektroskopie von Silber-K-Strahlung, die unter $2\theta = 120^\circ$ an verschiedenen Metallpulvern gestreut wird (nach Woo 1927 und COMPTON-ALLISON 1935). P die unverschobene Thomson-Streuung, M die verschobene Compton-Streuung. Man beachte, daß ihr Anteil mit wachsender Ordnungszahl schnell abnimmt und bei K , dessen Ordnungszahl Z nahe der von Argon liegt, bereits auf 0,68 abgesunken ist (s. Tabelle 1)

Hier ist bei Zimmertemperatur also $D^2 \ll 1$, somit entartet (8) in die Gasgleichung (2). Nach Tabelle 1 ist hier f^2/Z für nicht zu große Z klein gegen 1, während S_2 nach (4) praktisch vom Werte 1 ist, also gegen die unverschobene Streustrahlung dominieren müßte. Fig. 3 gibt die Wooschen Meßergebnisse. Man sieht, daß das von KALLMANN und MARK untersuchte Li-Pulver bei diesem u -Wert tatsächlich praktisch nur verschobene, durch S_2 also gegebene Streustrahlung aufweist. Aber schon bei K , dessen Ordnungszahl $Z = 19$ nahe bei der von Argon ($Z = 18$) liegt, treten schon etwa 30% und bei Cu mit $Z = 29$ etwa 85% unverschobener Strahlung auf, die nicht allein durch f^2/Z gegeben sein können. Gewiß sagt man rein qualitativ, dies rühre daher, daß in Atomen mit hoher Ordnungszahl die meisten Elektronen so stark

gebunden seien, daß die hauptsächlich auf den Compton-Prozeß zurückführbare verschobene Streustrahlung nur noch an den wenigen äußeren Schalelektronen ausgelöst werden könne, vgl. hierzu z. B. RILEY (1955). Dann bleibt aber die Frage ganz ungeklärt, welches die Ursache für die bei diesen Atomen so stark auftretende unverschobene Streustrahlung ist. Jedenfalls vermögen die beiden ersten Summanden von (8) sie nach den Zahlenwerten f^2/Z in Tabelle 1 nicht zu erklären. Dies soll im folgenden bewiesen werden.

II. Die Erklärung der Experimente durch die heutige Quantentheorie

Die oben erwähnte quantenmechanische Störungsrechnung liefert die Wellenfunktion ψ_k jedes Schalelektrons k . Es wird oftmals gesagt, daß ein Atom der Ordnungszahl Z dann die folgende Elektronendichteverteilung ϱ aufweist:

$$\varrho(x) = \psi \psi^*(x) \quad \text{mit} \quad \psi \psi^*(x) = \sum_{k=1}^Z \psi_k \psi_k^*(x). \quad (11)$$

Für die durch (5) gegebene Fourier-Transformierte hiervon haben wir einige Zahlenwerte in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nach der von WENTZEL (1927) gegebenen quantentheoretischen Behandlung gelangt das im Grundzustand ψ_k befindliche Elektron k aus irgendeinem Grunde in den angeregten Zustand ψ_l . Dann ergibt sich sein Beitrag S_k zu der in (1) definierten S -Funktion in einer von WENTZEL durchgeführten Näherungsrechnung zu

$$S_k = \sum_l [\mathfrak{F} \psi_k \psi_l^*]^2, \quad (12)$$

wobei über alle Endzustände l entsprechend der Häufigkeit, mit der sie auftreten, zu summieren ist. Ist ψ_l z. B. eine Eigenfunktion eines Moleküls, so liefert der entsprechende Summand eine Raman-Streuung, ist ψ_l das Wellenfeld eines aus dem Atomverband geschlagenen Compton-Elektrons, so liefert der entsprechende Summand eine Compton-Streuung. Verbleibt das Elektron aber im Grundzustand ψ_k , so liefert der Term

$$[\mathfrak{F} \psi_k \psi_k^*]^2$$

eine in der Frequenz unverschobene Thomson-Streuung. WENTZEL hat den Beweis geführt, daß die l -Summation über das geschlossene System der Eigenfunktionen für (12) den Wert 1 liefert. Bezeichnen wir die Fourier-Transformierte von $\psi_k \psi_l^*$ mit f_{kl}

$$f_{kl} = \mathfrak{F}(\psi_k \psi_l^*), \quad (13)$$

so kann man (12) mit WENTZEL also zerlegen in

$$S_k = f_{kk}^2 + (1 - f_{kk}^2). \quad (14)$$

Der erste Term ist nach Auskunft der Wellenmechanik also eine unverschobene, der zweite eine verschobene Streustrahlung. Es wird nun

behauptet, letztere sei auf Grund ihrer Frequenzverschiebung in keiner Weise interferenzfähig, also „inkohärent“. Wenn man nun also über die Z Elektronen eines Atoms zu summieren hat, so sind beim ersten Term in (14) die Amplituden, beim zweiten die Intensitäten zu addieren. Führt man dies durch und dividiert durch Z , hat man damit die S -Funktion des Atoms gefunden:

$$S = \left| \sum_k f_{kk} \right|^2 / Z + \left(1 - \sum_k |f_{kk}|^2 / Z \right). \quad (15)$$

WALLER (1927) und WALLER-HARTREE (1929) haben noch bedacht, daß wegen des Pauli-Verbotes nicht alle Übergänge von k nach l möglich sind. Bezeichnen wir die ihnen entsprechenden Größen mit f'_{kl} und beachten, daß der erste Term in (15) zufolge (11) und (5) identisch ist mit dem ersten Term in (2), so folgt für die durch S_2 gegebene verschobene Streustrahlung für die Atome in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern gleichermaßen:

$$S_2 = f_r^2 \left[1 - \sum_k |f_{kk}|^2 / Z - \sum_{k \neq l} \sum_l f'_{kl} f'^*_{kl} / Z \right]. \quad (16)$$

Der hier noch zusätzlich auftretende Rückstoßfaktor f_r^2 wurde von BREIT (1926) und DIRAC (1926) erstmalig berechnet und trägt dem Doppler-Effekt Rechnung, der durch das beim Quantenstoß zurückgestoßene Compton-Elektron entsteht. Er errechnet sich zu

$$f_r^2 = \left(1 + \frac{2f_c}{2} u^2 \right)^{-3} \quad \text{mit} \quad f_c = \frac{h}{m_0 c} = 0,024 \text{ \AA}. \quad (17)$$

Dabei ist f_c die Compton-Wellenlänge. MORSE (1932) hat (15) bis (17) auch für Elektroneninterferenzen abgeleitet.

Setzt man in (17) die Werte für λ und u aus den in Fig. 1 wiedergegebenen Interferenzversuchen ein, so sieht man, daß für die Messungen von HERZOG (1929), WOLLAN (1931) und BARTELL-BROCKWAY (1953) f_r^2 am Ende des Meßbereiches jeweils höchstens bis auf 0,9, für die Messungen von BARRETT (1928) aber auf 0,7 absinkt. Innerhalb der Meßgenauigkeit der Autoren, die bei etwa 10% liegen dürfte, befolgt S_2 also die rechte Gleichung in (4).

Damit ist die aus der quantenmechanischen Theorie folgende Gl. (16) für große u -Werte durchaus experimentell bei Argon bestätigt. Denn die von HEISENBERG (1931) und BEWLOGUA (1931) mittels der Thomas-Fermischen Näherung berechneten f_{kk} -Werte sind dort gegenüber 1 vernachlässigbar. Es folgt nach diesen Rechnungen

$$S_2 = f_r^2 \quad \text{für} \quad u \gtrsim 3 \text{ \AA}^{-1} \quad (18)$$

in Übereinstimmung mit der durch (4) gegebenen experimentellen Erfahrung. Bezeichnen wir daher den S -Anteil an verschobener Strahlung mit S_c , so folgt aus (14) und (15) theoretisch für den Quotienten S_c/S

$$(S_c/S)_{\text{theor}} = \frac{f_r^2}{f_r^2 + f^2/Z}; \quad \text{falls} \quad u \gtrsim 3 \text{ \AA}^{-1}. \quad (19)$$

Speziell für $u = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ findet man für diesen Quotienten unter Benutzung der Werte von VIERVOLL-ÖGRIM für f^2/Z die in der vierten Zeile der Tabelle 1 errechneten Werte. Vergleicht man sie aber mit den aus Fig. 2 durch Planimetrierung gewonnenen experimentellen Werten $(S_c/S)_{\text{exp}}$, so stellt man zwar bei kleinem Z befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie fest. Aber schon bei $Z = 18$ liegen die Differenzen außerhalb der Meßfehler.

Tabelle 1. Der bei $u = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ quantentheoretisch nach WENTZEL (1927) berechnete Anteil $(S_c/S)_{\text{theor}}$ an verschobener Strahlung verglichen mit dem von WOO (1928) beobachteten Anteil $(S_c/S)_{\text{exp}}$; α der Bruchteil an Comptonschen Rückstoßelektronen [siehe unten Definitionsgleichung (32)]

	H	C	A	Cu	Kr
Z	1	6	18	29	36
f (VIERVOLL-ÖGRIM) . . .	10^{-3}	0,58	2,3	5	6*
f^2/Z	10^{-6}	0,056	0,29	0,86	1,0*
$(S_c/S)_{\text{theor}}$	1,00	0,95	0,78	0,54	0,50
$(S_c/S)_{\text{exp}}$	1,00	0,86	0,68	0,15	?
α	1,00	0,90	0,85	0,33	?

* Dieser Wert ist durch Extrapolation von f -Werten von JAMES und BRINDLEY (1928) errechnet.

Die durch (1), (2) und (10) gegebene Gesamtintensität stimmt also wie in Fig. 1 mit der Erfahrung überein, doch ist der durch (16) gegebene Anteil an verschobener Strahlung vor allem bei großem Z und u gegenüber dem Experiment viel zu groß. Die Wentzelsche Rechnung vermag also eine bei großem Z und u auftretende unverschobene Streustrahlung nicht zu erklären.

III. Einige kritische Bemerkungen

In der Berechnung von WENTZEL (1927) ist vereinfachend angenommen, die Elektronen im Atom seien quasi ungebunden. Vor allem bei höheren Ordnungszahlen sind dadurch vor allem für die inneren Schalelektronen die in Tabelle 1 auftretenden Diskrepanzen begreiflich*.

In der Wentzelschen Rechnung ist weiterhin vereinfachend angenommen, die in der Frequenz verschobenen Streuquanten seien in

* Herrn Professor Dr. LUDWIG danke ich sehr für einige interessante und aufschlußreiche Diskussionen. Insbesondere wies er auf die Möglichkeit einer wirklich strengen quantenmechanischen Behandlung des ganzen Problems auch für Atome hoher Ordnungszahl hin, die unter anderem die Bindungsenergie der Elektronen im Atomverband mit berücksichtigt und vielleicht eines Tages quantenmechanisch die Größe α in Tabelle 1 und Gl. (32) zu berechnen gestattet.

bezug auf die Primärstrahlung total interferenzunfähig und somit addieren sich beim Übergang von (14) nach (15) die von den einzelnen Elektronen emittierten Streuintensitäten. Es ist nicht einzusehen, wieso die Wellenlängenverschiebung die Ursache völliger Inkohärenz sein soll. Zeigt doch der Doppler-Effekt an bewegten Spiegeln immer noch ein gewisses Maß partieller Kohärenz. Die Ansicht wird vielfach vertreten, daß durch die Beugung der Quanten an den Materiewellen der Compton-Elektronen ein zeitliches Maß der Unordnung in das Ganze kommt*. Die Koinzidenzmessungen von BOTHE und MAIER-LEIBNITZ (1935) haben aber bewiesen, daß zum mindest innerhalb 10^{-4} sec der Emissionsakt von gestreutem Röntgenquant und Compton-Elektron zeitlich zusammenfällt. Und die exakte Quantentheorie rechnet sowohl bei verschobener wie unverschobener Streustrahlung mit einer beim Streuprozeß stattfindenden virtuellen Energieübertragung vom Primärquant auf das Elektron, die von diesem wieder teilweise oder ganz dem gestreuten Quant zurückgegeben wird**.

Offensichtlich beweist das Experiment, daß die Gl. (16) die *gesamte* in eine gewisse Richtung gestreute Intensität richtig angibt und lediglich den Anteil an unverschobener Streustrahlung zu niedrig bemißt. Bei großen u -Werten oberhalb 3 \AA^{-1} ist z. B. für nicht zu hohe Ordnungszahl ($Z \lesssim 30$) die gesamte Streustrahlung nach (16) durch f_r^2 gegeben, also proportional zur Zahl der Elektronen. Es erhebt sich die Frage, wie man für die unverschobene Komponente eine derartige inkohärente Komponente erklären soll, der doch sicher kein zeitliches Element der Unordnung zufällt. Es kann also nur ein räumliches Element der Unordnung sein und wir müssen vermuten, daß es sich hier um „Gasinterferenzen“ am Elektronengas handelt. Wäre $\psi \psi^*$ wirklich *die* Dichteverteilung im Atom, so gäbe es dies Element der Unordnung nicht***. Schon frühzeitig haben RAMAN (1928) und COMPTON (1930) rein klassisch eine unverschobene „inkohärente“ Intensitätskomponente der Fluktuation der Elektronendichten um den Mittelwert von $\rho(x, t)$

$$\psi \psi^*(x) = \overline{\rho(x, t)}; \quad \sum_{k=1}^Z f_{kk} = \bar{f} = \mathfrak{F}(\bar{\varrho}) \quad (20)$$

* Vgl. z. B. M. v. LAUE (1948) auf S. 9.

** Die Frage nach einer eventuell partiellen Kohärenz der Compton-Streuung ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern wirft auch einige interessante experimentelle Probleme auf.

*** In dieser Hinsicht können Formulierungen, wie sie etwa bei WEIZEL (1950) auf S. 814 oder bei v. LAUE (1948) auf S. 34 zu finden sind, leicht mißverstanden werden. Ersterer schreibt: „Jede Eigenfunktion bestimmt eine Gestalt, welche das Elektron im Felde des Atomkernes annehmen kann. Mit der räumlichen Verteilung von $\psi \psi^*$ ist auch die Raumladung $e \psi \psi^*$ durch die Eigenfunktion festgelegt.“ Letzterer konstatiert „... die reine Zahl f , die Atomformamplitude, enthält alles für das Atom Kennzeichnende und spielt deshalb im folgenden eine Hauptrolle“.

errechnet, die also durch $\bar{f}^2 - \bar{f}^2$ gegeben ist. Diese sog. „klassische“ Theorie wurde unter anderem von JAUNCEY (1931) und WOO (1932) noch weiter ausgebaut. Es haften ihr aber einige Mängel an, die weiter unten besprochen werden. Doch wies COMPTON (1935) erneut darauf hin, daß sich die gesamte, so berechnete Intensitätsfunktion in nichts wesentlich von der Wentzelschen Gl. (16) unterscheidet. WOLLAN (1933) hat mittels beider Gleichungen den Quotienten aus verschobener zu unverschobener Streustrahlung für die Gase N, O, A bei $u = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet und fand innerhalb weniger Prozent Übereinstimmung zwischen beiden und seinen experimentellen Ergebnissen*. Sein Schluß, die quantenmechanische Gleichung stimme besser mit den Experimenten überein, besagt aber noch lange nicht, daß die klassische Berechnung zu Ergebnissen führt, die außerhalb der Meßfehler liegen. Setzt man vielmehr dort die auch in Tabelle 1 benutzten neuesten Werte der Atom- und Elektronenfaktoren ein, so ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und klassischer Berechnung nicht schlechter als zwischen Experiment und Gl. (16). Eine Entscheidung zwischen beiden bringen erst die in Tabelle 1 für größere u - und Z -Werte errechneten Daten. Da diese bis heute nicht diskutiert wurden, so war auch bis heute auf Grund der Röntgeninterferenzen keine Entscheidung möglich zwischen statistischer Auslegung (20) und simplifizierter Formulierung (5). Die Tabelle 1 erst beweist die Unzulänglichkeit der Formulierung (5), die auf anderen Gebieten der Physik ja längst evident ist**.

Gewißlich, sehr viele Naturerscheinungen lassen sich quantitativ auch durch die naive Auslegung (5) behandeln. Für viele Fragen der Chemie ist es z.B. sicher ausreichend, von einer kontinuierlichen, durch $\psi_k \psi_k^*$ gegebenen „Gestalt“ eines s - oder p -Elektrons zu sprechen. Für viele andere Fragen aber ist diese Formulierung unzureichend. Wir müssen es als einen besonders interessanten Umstand ansehen, daß das Studium der Röntgeninterferenzen eindeutig zugunsten der statistischen Auffassung (20) entscheiden läßt, wodurch dieses für die Erforschung

* WOLLANS Resumée „Taken as a whole the measurements are in better accord with the wavemechanics theory than with the classical derivation on the basis of an atom of the form of degenerate electron gas“ führt zu keiner bindenden Entscheidung zwischen beiden Theorien, da beider Ergebnisse innerhalb der Meßfehler der Beobachtung liegen.

** Solange man also nur Meßwerte bei $u \lesssim 2 \text{ \AA}^{-1}$ und $Z \lesssim 18$ hinzuzieht, liegen die Aussagen der Raman-Comptonschen und der Wentzelschen Rechnung innerhalb der Meßfehler des Experimentes. Die Frage, ob die Elektronen diskrete oder kontinuierlich im Atom verschmierte Gebilde sind, bleibt dann also noch völlig offen. Trotzdem begegnet man in der Fachliteratur häufig der Ansicht, die Wellenmechanik und unabhängig davon die Intensitätsmessungen an Röntgeninterferenzen hätten sichergestellt, daß das Streuvermögen nicht auf einige wenige Punkte beschränkt ist, daß vielmehr die Zelle des Kristalls stetig mit der von den Elektronen stammenden elektrischen Ladung erfüllt ist. Vgl. dazu z. B. M. v. LAUE (1948), S. 281.

von Atom- und Molekülstrukturen nachgewiesenermaßen prädestinierte Forschungsgebiet zu zuverlässigen Informationen auch über die mittleren statistischen Abweichungen der Elektronendichten von ihrem Mittelwert $\psi \psi^*$ führen wird. Es ist darum notwendig, den von RAMAN und COMPTON vor 30 Jahren eingeführten Fluktuationsterm erneut in die Diskussion einzuführen und kritisch zu revidieren. Wir werden im folgenden Schritt für Schritt zeigen, wie sich mit Hilfe dieses neuen Strukturparameters der Fluktuation die Unstimmigkeiten in Tabelle 1 zwanglos beheben lassen und zu neuen Einblicken in den Aufbau der Atome führen.

IV. Beugungsmikroskopische Analyse

HOSEMANN und BONART (1956) haben gezeigt, daß man in vielen Fällen die observablen Eigenschaften eines Röntgendiagrammes statt durch Zeitmittelung der gestreuten Intensität ebenso gut durch eine gewisse Ruummittelung einer Momentanstruktur errechnen kann. Bei dieser sog. ξ -Mittelung einer zur Zeit t momentan betrachteten Struktur $\varrho(x, t)$ spielen Doppler-Effekte sicher keine Rolle. Das dynamische Problem ist dadurch auf ein statisches reduziert und es ist für die so gemittelte Intensitätsfunktion ohne Belang, welche ihrer Bestandteile eigentlich frequenzverschoben sind und welche nicht. Ob diese Anteile interferenzfähig sind oder nicht, hängt in guter Näherung nur von dem rein geometrischen Ordnungs-Unordnungsgrad der Struktur ab*. Ist

$$Q(x, t) = \overline{\varrho(x, t)} \varrho^-(x, t) \quad (21)$$

das momentane dreidimensionale Faltungsquadrat von $\varrho(x, t)$ ** , so gilt für die durch (1) definierte Observable bei beliebigen Strukturen

$$S(b) = \frac{1}{MT} \int_0^T dt \mathfrak{F}(Q(x, t)) = \frac{1}{M} \mathfrak{F} \overline{Q(x)}. \quad (22)$$

* Durch die ξ -Mittelung erhält man also gerade alle diejenigen Informationen, die auch der Schwärzungsverlauf auf dem Röntgenfilm verrät. Die frequenzverschobenen Komponenten liefert rechnerisch nur die Zeitmittelung der dynamischen Struktur, experimentell nur der in den gestreuten Strahl gestellte Kristallmonochromator. Diese beiden durchaus verschiedenen Problemkreise (Gesamtintensität als Ergebnis der ξ -Mittelung einer „eingefrorenen“ Struktur, Spektralverteilung der gestreuten Strahlung durch Berechnung des Intensitätszeitmittels einer dynamischen Struktur) werden durch die ξ -Mittelung sauber voneinander getrennt. Näheres bei HOSEMANN-BAGCHI (1959, im Druck).

** Das dreidimensionale Faltungsprodukt zweier im dreidimensionalen, vom Dreivektor x aufgespannten x -Raum gegebenen skalaren Funktionen $g_1(x)$ und $g_2(x)$ lautet

$$\widehat{g_1 g_2} = \int g_1(y) g_2(x - y) dv_y.$$

(21) ist ein spezielles Faltungsprodukt mit

$$g_1(x) = \varrho(x); \quad g_2(x) = \varrho^-(x) = \varrho(-x).$$

Es wird „Faltungsquadrat“ von ϱ genannt.

Dabei ist M die Zahl der Elektronen im Streustrahler, T die Beobachtungszeit und der Querstrich Ausdruck für die ξ -Mittelung*.

Wenn man z.B. N Gasatome derselben Ordnungszahl Z weit unterhalb des kritischen Punktes untersucht, so sind sie in jedem Zeitmoment so unregelmäßig angeordnet, daß die ξ -Mittelung für die durch (1) definierte S -Funktion außerhalb des Nullstrahls liefert**

$$S = \frac{1}{Z} \bar{f}^2. \quad (23)$$

Der Querstrich bedeutet nun die Mittelung über die Atomfaktoren der einzelnen Atome. Führen wir hier die durch (20) gegebene statistische Interpretation der ψ -Funktion ein, die nur einen Anteil \bar{f}^2 zu liefern vermag, so hilft in (23) die Zerlegung

$$S = \frac{1}{Z} \bar{f}^2 + \frac{1}{Z} (\bar{f}^2 - \bar{f}^2). \quad (24)$$

Die in der dritten Fußnote auf S. 397 zitierte Auslegung der Quantenmechanik fordert, daß alle Atome der Ordnungszahl Z im Grundzustand dieselbe Atomformamplitude f besitzen. Der zweite Summand von (24) verschwindet dann und wird durch den zweiten Summanden in (15) ersetzt, der notwendigerweise nur aus verschobener, inkohärenter Streustrahlung bestehen kann. Dahingegen stimmen die ersten Summanden in (15) und (24) in Hinblick auf (20) völlig überein.

Der zweite Summand in (24) ist die Folge des bei einer statistischen Auslegung der Quantenmechanik nach Gl. (20) möglichen Freiheitsgrades der Fluktuation jedes individuellen Atoms um seine mittlere Struktur. Er tritt auf gleichgültig, ob sich die einzelnen Atome dauernd voneinander unterscheiden oder ob sie zeitlich fluktuieren. Im ersten Fall ist seine gesamte Strahlung unverschoben, im letzten Fall um so verschobener, je schneller die Bewegungen des Plasmas sind. Im ersten Fall ist (23) schon aus der Theorie des Mischgases von DEBYE (1915) bekannt, wo also Atome mit verschiedenem Z gemischt sind. Hier aber

* Ist $f_a(x)$ die Gestaltfunktion des vom Interferenzapparat aufgelösten Bereiches (ihr Durchmesser ist auch bei bestfokussierten Streukameras kaum größer als 1000 Å) und ξ ebenso wie das oben benutzte y ein Dreiervektor zum „Integrationspunkt“, so ist der ξ -Mittelwert definiert durch

$$\bar{Q}(x) = \frac{1}{v} \int_v d v_{\xi} [Q(x) \overbrace{f_a(x - \xi)}^{\text{---}}] [Q^-(x) \overbrace{f_a^-(x - \xi)}^{\text{---}}],$$

wobei v das Volumen des streuenden Präparates ist.

** Eine weitverbreitete Lehrmeinung geht dahin, daß dieses Phänomen (23) der Gasinterferenzen ohne eine schnelle zeitliche Bewegung der Atome nicht zu erklären sei. Diese Auffassung ist nicht ganz zutreffend. Vgl. hierzu M. v. LAUE (1948) auf S. 27 und 43.

tritt die zweite Komponente in (24) auch für ein ungemischtes Gas infolge des neuen Freiheitsgrades der statistischen Schwankung der Elektronendichteverteilung im Atom auf.

Zur Analyse von (24) machen wir ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit aller weiteren Betrachtungen für die momentane Struktur eines einzelnen Atoms der Ordnungszahl Z den Ansatz:

$$\varrho(x, t) = \sum_{k=1}^Z \widehat{\varrho_k(x)} P(x - x_k). \quad (25)$$

Dabei ist $\varrho_k(x)$ die momentane Struktur des Elektrons k , falls sein Schwerpunkt bei $x=0$ im Atomkern liegt und $P(x-0)$ eine auf 1 normierte Punktfunktion am Orte $x=0$. Durch die Faltung mit $P(x-x_k)$ wird der Schwerpunkt des Elektrons k also nach $x=x_k$ verschoben. Die Fourier-Transformierte von ϱ_k nennen wir den Elektronenformfaktor f_k

$$f_k(b) = \mathfrak{F}(\varrho_k). \quad (26)$$

Mitteln wir nun $P(x-x_k)$ zeitlich oder, was dasselbe ist, über dieselben k -Elektronen aller Atome im Streukörper, so liefert dies die gleichfalls auf 1 normierte Abstandshäufigkeit $H_k(x)$ des Elektrons k von seinem Atomkern und wir finden für die Mittelwerte (20)

$$\left. \begin{aligned} \psi \psi^* = \bar{\varrho} &= \sum_{k=1}^Z \widehat{\bar{\varrho}_k} H_k \quad \text{mit} \quad H_k(x) = \overline{P(x-x_k)} \\ \bar{f}(b) &= \sum_{k=1}^Z \bar{f}_{kk} \quad \text{mit} \quad f_{kk} = \bar{f}_k F_k \quad \text{und} \quad F_k = \mathfrak{F}(H_k), \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

wobei $F_k(b)$ die Fourier-Transformierte der Abstandsstatistik H_k ist und Statistikfaktor genannt^{*}. Für den Mittelwert des Faltungsquadrates Q von (25) folgt aus (21), falls alle Elektronen dieselbe Struktur ϱ_k haben:

$$Q(x) = \widehat{\varrho_k \varrho_k^-} \left[Z P(x-0) + \sum_{k \neq l} \widehat{P(x-x_k) P(x+x_l)} \right]. \quad (28)$$

Da im allgemeinen der Mittelwert eines Faltungsproduktes nicht gleich ist dem Faltungsprodukt der Mittelwerte, führen wir eine Korrelationskorrektur δH_{kl} und ihre Fourier-Transformierte δF_{kl} ein. Sie berücksichtigt also, daß das Elektron l die Abstandsstatistik des Elektrons k vom Kern beeinflusst^{**}:

$$\widehat{P(x-x_k) P(x+x_l)} = \widehat{H_k H_l^-} + \delta H_{kl}; \quad \delta F_{kl} = \mathfrak{F}(\delta H_{kl}). \quad (29)$$

* Derartige Statistikfaktoren spielen in der Strukturtheorie des Parakristalls eine große Rolle. Vgl. dazu HOSEMANN, BONART, SCHOKNECHT (1956).

** Diese Beeinflussung erfolgt in erster Linie durch die polarisierende Wirkung des Elektrons l auf die übrigen Schalelektronen. In der Hartreeschen Störungsrechnung wird sie einfachheitshalber nicht für eine momentane Lage von l , sondern für die kugelsymmetrisch angenommene Häufigkeitsstatistik $\psi_l \psi_l^*$ von l berücksichtigt.

Bilden wir nun die Fourier-Transformierte von (28) und dividieren mit Z , so haben wir damit die durch (1) und (2) definierte S -Funktion eines idealen einatomigen Gases:

$$S = f_k^2 \left[1 + \left(\sum_{k \neq l} F_k F_l^* + \sum_{k \neq l} \delta F_{kl} \right) 1/Z \right]. \quad (30)$$

Addiert man in der Klammer die Nullidentität $\sum_k F_k F_k^* - F_k F_k^*$, so folgt nach Umordnung der Summanden und Einsetzen von (27)

$$S = \bar{f}^2/Z + f_k^2 \left(1 - \sum_{k=1}^Z |F_k^2|/Z + \sum_{k \neq l} \delta F_{kl}/Z \right). \quad (31)$$

Berücksichtigen wir schließlich noch die Möglichkeit, wonach ein Bruchteil α der Primärquanten wirklich eine verschobene Streustrahlung (16) erzeugen kann und daß der erste Summand in (31) völlig mit dem ersten Summanden in (15) übereinstimmt, so folgt schließlich:

$$S = \frac{1}{Z} \bar{f}^2 + \alpha S_2 + (1 - \alpha) S_3. \quad (32)$$

Dabei ist S_2 durch den wellenmechanischen Ausdruck (16) und S_3 durch den Klammerausdruck von (31) gegeben:

$$S_2 = f_r^2 \left(1 - \sum_{k=1}^Z |f_{kk}^2|/Z - \sum_{k \neq l} f'_{kl} f'^{*}_{kl}/Z \right), \quad (33)$$

$$S_3 = f_k^2 \left(1 - \sum_{k=1}^Z |F_k^2|/Z + \sum_{k \neq l} \delta F_{kl}/Z \right). \quad (34)$$

Beide Ausdrücke sind sich im äußeren Aufbau sehr ähnlich. Die physikalischen Vorgänge, die sich in ihnen widerspiegeln, sind aber grundverschieden.

V. Die klassische Theorie von RAMAN und COMPTON

RAMAN (1928) und unabhängig von ihm COMPTON (1930) haben gleichfalls einen (34) sehr ähnlichen Ausdruck errechnet, wobei sie vereinfachend die Korrelationsterme vernachlässigten, dem Elektronenpunktstruktur gaben, d.h. $f_k = 1$ setzten und allen Elektronen dieselbe Funktion F_k zusprachen. Schließlich setzten sie $\alpha = 0$, vernachlässigten also den Prozeß (33). JAUNCEY (1931) und Woo (1932) haben schließlich jedem Elektron k eine eigene Funktion F_k gegeben. Ihre Theorie stellt also den folgenden entarteten Sonderfall von (32) dar*:

$$\alpha = 0; \quad f_k = 1; \quad \delta F_{kl} = 0. \quad (35)$$

* Wenn COMPTON (1935) z.B. schreibt: „To the last term“ [in Gl. (16)] there seems to be no exact classical analog“, so hat er willkürlich den letzten Term in (31) gleich Null gesetzt und damit eine unzulässige Vereinfachung gemacht.

Schließlich multiplizieren COMPTON und ALLISON (1935) das so vereinfachte S_3 noch mit dem Rückstoßfaktor (17), um dadurch seiner experimentell bei großen u -Werten beobachtete Abnahme gerecht zu werden. Damit schließen sie willkürlich die in (34) gegebene Möglichkeit einer unverschobenen Thomson-Streuung aus, die auch durch den Elektronenfaktor f_k^2 eine Abnahme bei großen u -Werten zeigen könnte. Überhaupt ist der statistische Charakter dieser S_3 -Streuung bei ihnen nicht evident. Beispielsweise nennen sie die in (27) definierte Größe $f_{kk} = f_k F_k$, die wegen (35) in F_k entartet, „electronic structure factor“*, obwohl F_k allein von der Abstandsstatistik des Elektrons abhängt und nicht von der allein durch f_k gegebenen Elektronenstruktur, die sie willkürlich — ohne hierauf aber ausdrücklich aufmerksam zu machen — punktförmig wählten. Oder sie schreiben zu (34), das bei Vernachlässigung der Korrelationsglieder δF_{kl} ja genau so wie (33) nicht durch Amplituden-, sondern durch Intensitätensummation zustande kommt**: „Such a summation of intensities instead of amplitudes can represent the statistical average only, when the effects affected are completely uncorrelated in phase. This corresponds exactly to WENTZEL's conclusion“ [gemeint ist Gl. (16)], „that this term represents the modified scattered radiation, each photon of which must be scattered from a single electron“. Für eine unmodifizierte Thomson-Streuung, die naturgemäß stets durch die Beugung der Primärwelle an allen Elektronen des Streukörpers entsteht, ist letzten Endes in ihren Betrachtungen also wieder kein Platz und sie diskutieren, wenn man es genau nimmt, im Gegensatz zu (35) eigentlich doch nur den Spezialfall $\alpha = 1$.

VI. Analyse der Elektronenstruktur

Wir diskutieren nun ausschließlich den Meßbereich $3 \lesssim u \lesssim 7 \text{ \AA}^{-1}$. Da die Statistikfaktoren F_k nach (27) proportional zu den f_{kk} sind und diese nach der Rechnung von BEWILOGUA (1931) bei $u = 3 \text{ \AA}^{-1}$ schon vernachlässigbar gegen 1 sind, so folgt in Erweiterung von (19) nach Substitution von (32) bis (34) für den Anteil S_c/S an verschobener Streustrahlung:

$$(S_c/S) = \frac{\alpha f_r^2}{\alpha f_r^2 + (1 - \alpha) f_k^2 + f^2/Z}. \quad (36)$$

Der in Fig. 1 wiedergegebenen Streukurve von Argon ist zu entnehmen, daß das in (32) auftretende S_2 und S_3 auch bei dem größten u -Wert noch nicht allzusehr vom Wert 1 abweicht. Die oben diskutierte Meßgenauigkeit läßt aber auch noch um 10 bis 20% kleinere Werte zu. Es muß deshalb auch der durch (26) definierte Elektronenfaktor bei

* COMPTON u. ALLISON (1935) auf S. 137.

** COMPTON u. ALLISON (1935) auf S. 139.

$u = 3 \text{ \AA}^{-1}$ noch recht nahe bei 1 liegen. Setzen wir dort also vereinfachend $f_r^2 \approx f_k^2 = 0,83$ und die Zahlenwerte für \bar{f}^2/Z aus Tabelle 1 in (36) ein, so liefert der Vergleich mit den in Tabelle 1 gleichfalls zusammengestellten Wooschen Meßwerten $(S_c/S)_{\text{exp}}$ die in der letzten Zeile der Tabelle errechneten α -Werte.

Hieraus ergibt sich für Argon, daß $1 - \alpha = 0,15$ Anteile von S auch bei großen u -Werten Thomson-Streuung (34) sein müssen. Wegen ihres außerhalb des Meßfehlers liegenden Betrages kann f_k^2 notwendig auch bei $u = 5 \text{ \AA}^{-1}$ noch nicht allzusehr vom Wert 1 abweichen. Welche Rückschlüsse erlaubt dies auf die Struktur $\rho_k(x)$ eines Elektrons? Es sei s ein Einheitsvektor. Dann errechnet sich die statistische Breite d von ρ_k in der Richtung s zu

$$d = \sqrt{\int (xs)^2 \rho_k(x) dv_x} \quad (37)$$

und diejenige von f_k in derselben Richtung s im Fourier-Raum

$$D = \sqrt{\int (bs)^2 f_k(b) dv_b} / \int f_k(b) dv_b, \quad (38)$$

wobei dv_b ein Volumelement im Fourier-Raum ist. Dann gilt allgemein

$$d \cdot D = 1/2\pi. \quad (39)$$

Nach Fig. 1 ist D sicher größer als 7 \AA^{-1} . Also folgt für den mittleren Durchmesser d eines Elektrons

$$d \lesssim \frac{1}{2 \cdot 7 \cdot \pi} = 0,023 \text{ \AA}. \quad (39)$$

Wäre das Elektron wesentlich größer als $0,023 \text{ \AA}$, so könnte der von Woo bei $b = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtete S_3 -Anteil $1 - \alpha = 0,15$ bzw. $0,67$ von K bzw. Cu nicht beobachtet werden.

Das Elektron stellt also eine Ladungswolke dar, deren Durchmesser nicht größer als die durch (17) gegebene Compton-Wellenlänge sein kann. Weitere Informationen über seine Struktur lassen sich aus Fig. 1 nicht herauslesen.

VII. Lichtoptische Beugungsbilder

Zur Illustration der neuen, durch (34) gegebenen Streukomponente S_3 , die den Beweis „punktförmiger“ Elektronen brachte, stellten M. SCHULTE IM RODDE und R. BONART folgendes zweidimensionales Kristallmodell her (s. Fig. 4): 10×13 „Atome“ liegen in einem quadratischen zweidimensionalen „Kristallgitter“ mit einfach primitiver Gitterzelle zusammen. Die Gitterzellenkante ist $0,6 \text{ cm}$ lang. Jedes Atom besteht aus 40 Elektronen, stellt also ein Zirkonatom dar. Jedes Elektron ist durch einen schwarzen Punkt mit einem Durchmesser von $0,1 \text{ mm}$ dargestellt. Der Quotient aus Elektronendurchmesser und Zellenkantenlänge beträgt also

$$\begin{array}{rcl} 0,01 & = & 0,024 \\ 0,6 & & 1,45 \end{array}$$

und entspricht den wahren Verhältnissen für Kristalle mit einer Kantenlänge von 1,45 Å. Der Schwerpunkt aller 40 Atomelektronen liegt stets im Eckpunkt einer Gitterzelle. Somit zeigen die in Fig. 4 gezeichneten Atome keine thermischen Vibrationen, der Temperaturfaktor D in (18) und (19) ist also vom Wert 1. Mittelt man wie in (27) diese 130 Punktstrukturen (25), so bekommt man eine Dichtefunktion $\bar{\rho}$ im Atom, die im Gegensatz zu wahren $\psi \psi^*$ -Funktionen in der Atomperipherie zu groß, im Atominneren zu klein ist. Aus technischen Gründen ließ



Fig. 4. Zweidimensionales Modell eines Zirkon-Einkristalls mit kubisch einfach primitiver Gitterzelle am absoluten Nullpunkt 0°K mit „punktförmigen“ Atomschalenelektronen, deren Durchmesser 1/60 der Kantenlänge der Gitterzelle ist

sich die Punktdichte aber im Atominneren nicht erhöhen, weil bei der darauf folgenden photographischen Verkleinerung auf ein transparentes Negativ 1,2 cm × 1,2 cm sonst die zu nahe beieinanderliegenden Punkte infolge der Grobkörnigkeit der photographischen Emulsion ineinander zerflossen wären.

Fig. 5 stellt das mit gefiltertem Hg-Licht aufgenommene Beugungsbild dieses Negativs dar. Wir haben es mit einer eingefrorenen Struktur und weicher elektromagnetischer Strahlung zu tun. Doppler-, Compton- und Raman-Effekte treten also nicht auf. Sicher ist darum der in (32) eingeführte Bruchteil α an verschobener Strahlung gleich Null. Die S -Funktion dieses Beugungsbildes ergibt sich also aus (8) und (32) zu

$$S = \frac{\bar{f}^2}{ZN} Z^{1/v_r} + S_3 \quad \text{mit} \quad S_3 = f_k^2 \left(1 - \sum_k |F_k|^2/Z - \sum_{k \neq l} \sum_l \delta F_{kl}/Z \right). \quad (40)$$

Der erste Summand von S erzeugt die etwa 60 Kristallreflexe in Fig. 5. Die mittleren 5 Reflexe sind etwas zu unscharf, weil der als Beugungsdiaphragma benutzte Negativfilm nicht ganz planparallel war. Aus ihren Intensitäten kann man durch Fourier-Synthese die mittlere Elektronendichte $\bar{\rho}$ in einer Gitterzelle berechnen. Da sie innerhalb des Bereiches eines Kreises praktisch konstant ist und außerhalb ziemlich steil gegen Null geht, hat ihre Transformierte \bar{f} Beugungsnebenmaxima. Als Folge dessen sind einige periphere Kristallreflexe intensiver als

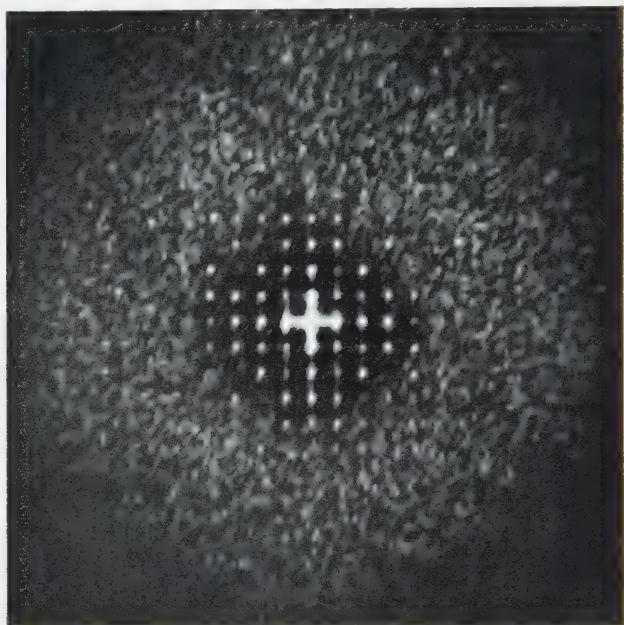


Fig. 5. Fraunhofersches Beugungsbild (grüne Hg-Linie) des 5fach linear verkleinerten Negatives von Fig. 4 zum Beweis von Gl. (32), deren erster Summand die Kristallreflexe und deren dritter Summand S_3 die neuartige diffuse Thomson-Streuung wiedergibt. S_3 stellt außerhalb des Bereiches der Kristallreflexe Gasinterferenzen des Thomas-Fermi-Elektronengases dar. Der zweite Summand rechts in (32) verschwindet bei diesem lichtoptischen Beugungsversuch an Modell-Elektronen natürlich, weil sie sich nicht zurückstoßen lassen, demnach also α vom Werte Null ist

einige näher am Nullstrahl liegende. Die diffuse Komponente S_3 ist in Übereinstimmung mit (40) im Bereich der Kristallreflexe ziemlich schwach und nimmt erst außerhalb ihren Endwert f_k^2 an. Nennen wir den Durchmesser, innerhalb dessen die Kristallreflexe liegen $2u = 3 \text{ \AA}^{-1}$, so hat S_3 also bis $2u = 7 \text{ \AA}^{-1}$ einen praktisch konstanten Wert*. Dies in bester Übereinstimmung mit Fig. 1.

* Wenn dieser Untergrundanteil S_3 in Fig. 5 tausende kleiner Flocken zeigt, so rührt das ganz einfach daher, daß das Modell in Fig. 4 nur 5200 Elektronen enthält, die Statistikmittelwerte $\overline{P(x - x_k)}$ also noch keine glatten Kurven sind. Dadurch treten im Beugungsbild beobachtbare „Geister“ auf, die erst mit genügender großer Atomzahl N von der Beugungsapparatur nicht mehr aufgelöst werden, dann erst also die kontinuierliche Intensitätskomponente S_3 liefern. Näheres hierzu s. HOSEMANN-BONART (1956).

Wenn $\bar{\rho}$ wirklich die Dichteverteilung in jedem Atom wäre, müßte man jedes Atom schematisch im Modell durch ein kreisförmiges Loch darstellen. Dann fiel der in Fig. 5 entstandene diffuse Untergrund außerhalb der Reflexe völlig weg, sie selbst aber würden sich wenig ändern. Wir haben es also wirklich mit einer neuen, durch die bisherigen Theorien nicht gelieferten Observablen zu tun, die bindende Informationen über die mittlere Struktur einzelner Elektronen liefert.

Literatur

- BARRETT, C. S.: Phys. Rev. **28**, 15 (1927). — BARTELL, L. S., and L. O. BROCKWAY: Phys. Rev. **90**, 833 (1953). — BEWILOGUA, L.: Phys. Z. **32**, 740 (1931). — BORN, M.: Z. Physik **37**, 863 (1926); **38**, 803 (1926). — BOTHE, W., u. H. MAIER-LEIBNITZ: Phys. Rev. **50**, 186 (1935). — BREIT, G.: Phys. Rev. **27**, 242 (1926). — COMPTON, A. H.: Phys. Rev. **21**, 207 (1923); **35**, 925 (1930); **47**, 367 (1935). — COMPTON, A. H., and S. K. ALLISON: X-Rays in Theorie and Experiment. London: MacMillan & Co. 1935. — DEBYE, P.: Ann. Phys. **43**, 49 (1914); **46**, 809 (1915). — DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **111**, 405 (1926). — EHRENFEST, P.: Proc. Amsterdam **17**, 1184 (1915). — EWALD, P. P.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 167 (1940). — FAJANS, K., u. G. JOOS: Z. Physik **23**, 1 (1924). — HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 426 (1928). — HARTREE, D. R., and W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **166**, 450 (1938). — HARVEY, G. G.: Phys. Rev. **44**, 133 (1933). — HEISENBERG, W.: Phys. Z. **32**, 737 (1931). — HERZOG, G.: Helv. phys. Acta **2**, 217 (1929). — HOSEMAN, R.: Z. Physik **128**, 1, 465 (1950). — HOSEMAN, R., u. S. N. BAGCHI: Z. Physik **142**, 334, 347, 363 (1955). — Modern Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1959 (im Druck). — HOSEMAN, R., u. R. BONART: Z. Physik **146**, 350 (1956). — HOSEMAN, R., R. BONART u. G. SCHOKNECHT: Z. Physik **146**, 588 (1956). — HOSEMAN, R., u. G. SCHOKNECHT: Z. Naturforsch. **12a**, 983 (1957). — JAMES, R. W., u. G. W. BRINDLEY: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **121**, 155 (1928). — JAUNCEY, G. E. M.: Phys. Rev. **37**, 1193 (1931). — KALLMANN, H., u. H. MARK: Z. Physik **36**, 120 (1925). — KLEIN, O., u. Y. NISHINA: Z. Physik **52**, 853 (1929). — LAUE, M. v.: Jb. Radioakt. u. Elektr. **1914**, 308. — Röntgenstrahlinterferenzen. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft 1948. — MORSE, P. M.: Phys. Z. **33**, 443 (1932). — MOTT, N. F.: Proc. Roy. Soc. London **127**, 658 (1930). — RAMAN, C. V.: Indian J. Phys. **3**, 357 (1928). — RILEY, D. P., in: X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chap. 18 "Background scattering in powder photographs". London: The Institute of Physics 1955. — SCHOKNECHT, G.: Z. Naturforsch. **12a**, 983 (1957). — SCHRÖDINGER, E.: Ann. Phys. **79**, 361; **80**, 437; **81**, 109 (1926). — THOMSON, J. J.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **9**, 393 (1898). — VIERVOLL, H., u. O. ÖGRIM: Act. Cryst. **2**, 277 (1949). — WALLER, I.: Diss. Uppsala 1925. — Z. Physik **51**, 213 (1928). — WALLER, I., and D. R. HARTREE: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **124**, 119 (1929). — WEIZEL, W.: Lehrbuch der Theoretischen Physik. II: Struktur der Materie. Berlin: Springer 1950. — WENTZEL, G.: Z. Physik **43**, 1, 779 (1927). — WOLLAN, E. O.: Phys. Rev. **37**, 862; **38**, 15 (1931); **43**, 955 (1933). — Woo, Y. H.: Phys. Rev. **27**, 119 (1926); **28**, 426 (1927); **38**, 6; **41**, 21 (1932).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zur Isomerie des ${}_{72}\text{Hf}^{179}$

Von

K.-W. HOFFMANN, I. Y. KRAUSE, W.-D. SCHMIDT-OTT
und A. FLAMMERSFELD

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Das γ - und das Konversionselektronenspektrum des 19 sec-Hf-Isomers wurden mit Szintillationspektrometern in 4π -Geometrie gemessen. Dabei wurde die Halbwertszeit neu bestimmt zu $T_{1/2} = (18,6 \pm 0,2)$ sec. Aus den gemessenen Spektren konnten neben den Energien die Konversionskoeffizienten für beide Übergänge ermittelt werden. Für den ersten 161 keV-Übergang wurden ein Gesamtkonversionskoeffizient $\alpha_{161} = 35 \pm 2$ und ein K-Konversionskoeffizient $\alpha_{K,161} = 19,4 \pm 1,2$ gefunden, die gut mit den für einen M3-Übergang berechneten Faktoren übereinstimmen. Die Messungen ergaben für die Energie des zweiten Übergangs $E_2 = (217 \pm 2)$ keV und für den Gesamtkonversionskoeffizienten $\alpha_{217} = 0,055 \pm 0,010$. Im Gegensatz zur bisherigen Vermutung folgt daraus eindeutig, daß es sich bei diesem Übergang um E1-Strahlung handelt. Spin und Parität des Grundzustands und der angeregten Zustände des Hf^{179} sind damit im Einklang mit der von NILSSON¹ angegebenen Niveaufolge für deformierte Kerne.

Einleitung

Hf^{179} gehört einer Gruppe von stark deformierten Kernen an, bei denen das Schalenmodell in seiner üblichen Form² auf Schwierigkeiten stößt. Es ist deshalb interessant, aus der Multipolordnung der ausgesandten Strahlungen Aussagen über Spin und Parität der angeregten Zustände zu gewinnen. Die Ergebnisse können mit dem Niveauschema von NILSSON¹ verglichen werden, das für ein nicht kugelsymmetrisches Kernpotential berechnet wurde. Die bisher vorliegenden Messungen erlaubten noch keine eindeutige Zuordnung von Spin und Parität für die angeregten Niveaus. Es war deshalb das Ziel dieser Arbeit, die Konversionskoeffizienten möglichst genau zu messen. Gleichzeitig sollten die Ergebnisse mit den für einen ausgedehnten Kern berechneten Werten von ROSE³ und SLIV⁴ verglichen werden.

¹ NILSSON, S. G.: Dan. Mat. Fys. Medd. **29**, No. 16 (1955).

² GOEPPERT-MAYER, M., u. J. H. D. JENSEN: Elementary Theory of Nuclear Shell Structure. New York 1955.

³ ROSE, M. E.: Internal Conversion Coefficients. Amsterdam 1958.

⁴ SLIV, L. A., u. I. M. BAND: Coefficients of Internal Conversion of Gamma Radiation. Report 57 ICC K1, University of Illinois.

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß bei Bestrahlung von Hf mit thermischen Neutronen ein Hf^{179} -Isomer gebildet wird^{5,6}, das mit einer Halbwertszeit von 19 sec⁵ durch zwei Übergänge in Kaskade⁷ in den Grundzustand übergeht. Die Lebensdauer und die starke Konversion des ersten 161 keV⁶-Übergangs entsprechen einem M 3-Isomer^{7,8}. Die Energie des zweiten Übergangs der Kaskade liegt bei 217 keV^{6,7}. Der direkte Übergang wurde nicht beobachtet⁷.

Messungen

1. Halbwertszeit. Hafniumoxyd verschiedener Reinheit (bis zu 99,8%) wurde 1 min mit thermischen Neutronen bestrahlt, die aus der Reaktion $\text{Be}(d, n)$ im Kaskadenbeschleuniger des Instituts gewonnen wurden. Als erstes wurde die Halbwertszeit neu bestimmt. Um die Zählrate eines NaJ-Szintillationszählers als Funktion der Zeit zu messen, wurde ein E 1 T-Zähler gemeinsam mit einer Stoppuhr alle 5 sec photographiert. Der zeitliche Abfall der Präparate konnte über 7 Halbwertszeiten verfolgt werden und ergab $T_{\frac{1}{2}} = (18,6 \pm 0,2)$ sec. Kürzere Halbwertszeiten konnten 5 sec nach Bestrahlungsende nicht nachgewiesen werden. Offenbar wird das 4,8 sec- Hf^{178m} mit einer Gesamtzerfallsenergie > 1 MeV⁹ nicht nachweisbar angeregt. In einem NaJ-Lochkristall oberhalb 700 keV gemessen, müßte seine Intensität kleiner sein als $20/_{00}$ der 19 sec-Aktivität. Mit unverlangsamten $\text{Be}(d, n)$ -Neutronen bestrahlte Präparate zeigten ebenfalls den gleichen einheitlichen Abfall.

2. γ -Spektrum. Das γ -Spektrum des Hf^{179} wurde mit zwei verschiedenen NaJ-Kristallen gemessen. Zunächst wurde die Energie des zweiten Übergangs mit einem $3,8 \text{ cm } \varnothing \times 2,5 \text{ cm}$ -Kristall bestimmt. Ein mit einem photographischen Impulsspektrographen¹⁰ aufgenommenes Spektrum zeigt Fig. 1. Zur Eichung wurde außer dem Hf-Spektrum die 411,8 keV-Linie des Au^{198} und die 238,6 keV-Linie des ThB auf dem gleichen Film registriert. Damit konnte die Energie des zweiten Übergangs zu

$$E_2 = (217 \pm 2) \text{ keV}$$

bestimmt werden.

⁵ FLAMMERSFELD, A.: Naturwiss. **32**, 68 (1944). — Z. Naturforsch. **1**, 190 (1946).

⁶ BURSON, S. B., K. W. BLAIR, H. B. KELLER u. S. WEXLER: Phys. Rev. **83**, 62 (1951).

⁷ DER MATOESIAN, E., u. M. GOLDBABER: Phys. Rev. **83**, 843 (1951).

⁸ GOLDBABER, M., u. R. D. HILL: Rev. Mod. Phys. **24**, 179 (1952).

⁹ FELBER JR., F. F.: M. A. Thesis, University of California Radiation Laboratory, Report UCRL-3618 (1956) (nicht veröffentlicht).

¹⁰ HUNT, W. A., W. RHINEHART, J. WEBER u. D. J. ZAFFARANO: Rev. Sci. Instrum. **25**, 268 (1954).

Der direkte Übergang vom isomeren Zustand (378 keV) ins Grundniveau wurde nicht beobachtet. Wenn eine γ -Strahlung dieser Energie

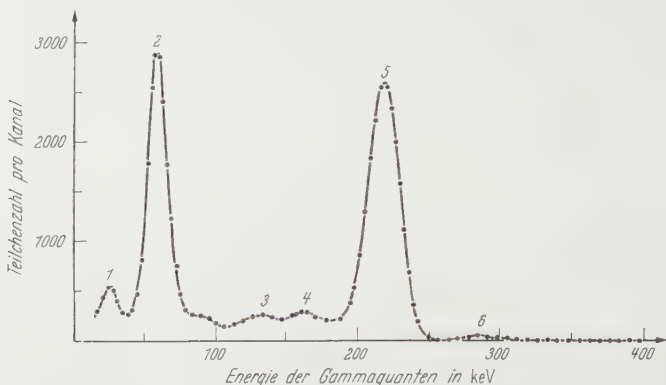


Fig. 1. γ -Spektrum des Hf^{178} , gemessen mit einem 3,8 cm $\varnothing \times 2,5$ cm NaJ-Kristall; Präparatentfernung 3,5 cm. 1 Escape-Peak der Hf-K-Strahlung; 2 charakteristische Hf-K-Strahlung; 3 Rückstreulinie (apparativ); 4 161 keV-Strahlung; 5 217 keV-Strahlung; 6 gleichzeitiger Nachweis eines 217 keV- und eines Hf-K-Quants

überhaupt ausgesandt wird, ist ihre Intensität mindestens 500mal kleiner als die der 217 keV-Strahlung.

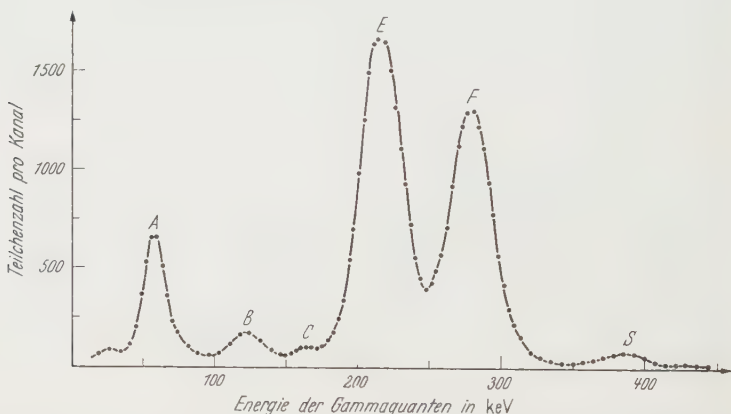


Fig. 2. γ -Spektrum des Hf^{179} , gemessen mit einem 5,1 cm $\varnothing \times 5,1$ cm NaJ-Lochkristall. A Charakteristische K-Strahlung des Hf nach Konversionsprozessen bei einem der beiden Übergänge; B gleichzeitiger Nachweis von zwei Hf-K-Quanten nach K-Konversion beider Übergänge; C 161 keV-Strahlung; E 217 keV-Strahlung; F gleichzeitiger Nachweis eines 217 keV-Quants und eines Hf-K-Quants nach K-Konversion des 161 keV-Übergangs; S gleichzeitiger Nachweis eines 217 keV- und eines 161 keV-Quants

Zur Bestimmung der Konversionskoeffizienten wurden Messungen mit einem NaJ-Lochkristall durchgeführt (Kristalldimensionen: 5,1 cm \varnothing , 5,1 cm hoch; Bohrung: 0,9 cm \varnothing , 2,5 cm tief). Die Wandstärke der Aluminiumkapsel betrug im Loch 0,8 mm, die Dicke des Al_2O_3 -Reflektors konnte dagegen vernachlässigt werden. Das Hf-Präparat wurde

in einer Plexiglaskapsel an den Boden des Lochs gebracht und war in dieser Lage allseitig von mindestens 2,1 cm NaJ umgeben bis auf die kleine Lochöffnung, die jedoch nur 1 % des Raumwinkels 4π ausmachte. Sendet ein Präparat in dieser Anordnung gleichzeitig zwei Quanten aus, so registriert das Szintillationsspektrometer einen einzigen Impuls, dessen Höhe z.B. der Summe beider Quantenenergien entspricht, falls beide Quanten ihre volle Energie im NaJ verlieren. Ein mit dem photographischen Impulsspektrographen gemessenes 4π - γ -Spektrum zeigt Fig. 2.

a) Der Gesamtkonversionskoeffizient α_{161} für den 161 keV-Übergang kann aus den Intensitätsverhältnissen der Linien E , F und S ermittelt werden.

Die vom Hf ausgesandte 217 keV-Strahlung wird in den Linien E , F und S nachgewiesen. Die Summe dieser drei Linien ist proportional der Zahl N der Zerfälle im Hf-Präparat, der Wahrscheinlichkeit $W_{\gamma 2}$ für die Emission eines 217 keV-Quants und der Ansprechwahrscheinlichkeit ε_2 des Kristalls für diese Strahlung:

$$N \cdot W_{\gamma 2} \cdot \varepsilon_2 = E + F + S.$$

Die Linie S entsteht bei gleichzeitigem Nachweis eines 217 keV- und eines 161 keV-Quants. Ihre Intensität ist gegeben durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten für Emission von 217 keV- γ -Strahlung $W_{\gamma 2}$ und von 161 keV- γ -Strahlung $W_{\gamma 1}$ und der dazugehörigen Ansprechwahrscheinlichkeiten:

$$N(W_{\gamma 2} \cdot \varepsilon_2)(W_{\gamma 1} \cdot \varepsilon_1) = S.$$

Aus dem Quotienten $S/(E + F + S)$ läßt sich (bei bekanntem ε_1) die Wahrscheinlichkeit $W_{\gamma 1}$ für die Emission von unkonvertierten 161 keV-Quanten und damit der Gesamtkonversionskoeffizient α_{161} bestimmen:

$$\alpha_{161} = (1 - W_{\gamma 1})/W_{\gamma 1}.$$

Für die Ansprechwahrscheinlichkeit ε_1 des Kristalls für 161 keV-Strahlung sind zu berücksichtigen: der Raumwinkel, die Absorption der Quanten im Aluminium, im HfO_2 und im NaJ. Für hinreichend dünne Präparate ist $\varepsilon_1 = (99 \pm 1)\%$. Das Produkt $W_{\gamma 2} \cdot \varepsilon_2$ beeinflusst die Intensitäten der Linien E , F und S in gleicher Weise und kürzt sich bei der Quotientenbildung heraus. Dies ist neben dem großen Energieunterschied zwischen der Summen- und der 217 keV-Linie der Hauptvorteil der hier verwendeten Methode.

Da sich die Intensitäten der Linien S und $E + F$ um nahezu zwei Größenordnungen unterscheiden, waren die mit dem photographischen

Impulsspektrographen erhaltenen Zählraten in der Linie S klein und die Ergebnisse ungenau. Für genauere Versuche wurden deshalb gleichzeitig zwei Diskriminatoren verwendet: ein Einkanaldiskriminator registrierte die Impulse der Linie S , während ein Integralkonverter die Intensitäten der Linien $E + F + S$ zählte. Der Untergrund unter der Summenlinie S wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Der vom Hf stammende Anteil des Untergrunds war im wesentlichen auf zufällige Koinzidenzen von zwei 217 keV-Quanten zurückzuführen (Impulslänge 2 μsec).

Das Ergebnis der Messungen ist ein Gesamtkonversionskoeffizient für den 161 keV-Übergang

$$\alpha_{161} = 35 \pm 2.$$

b) Das Verhältnis des K-Konversionskoeffizienten $\alpha_{K,161}$ zum Gesamtkonversionskoeffizienten α_{161} für den 161 keV-Übergang folgt aus dem Intensitätsverhältnis der Linien E und F in Fig. 2.

Die Linie F tritt stets dann auf, wenn nach einem K-Konversionsprozeß beim 161 keV-Übergang ein K-Quant zusätzlich zum 217 keV-Quant nachgewiesen wird. Ihre Intensität ist proportional der Präparatstärke N , der Wahrscheinlichkeit W_{γ_2} für 217 keV- γ -Emission und der 217 keV-Ansprechwahrscheinlichkeit ε_2 einerseits, der Wahrscheinlichkeit W_{eK1} für Konversion des 161 keV-Übergangs in der K-Schale, der Ansprechwahrscheinlichkeit ε_K und der Fluoreszenzausbeute ω_K des Hf andererseits:

$$N(W_{\gamma_2} \cdot \varepsilon_2) (W_{eK1} \cdot \varepsilon_K \cdot \omega_K) = F.$$

Das 217 keV-Quant wird in den Linien E oder F registriert, wenn beim 161 keV-Übergang eine Konversion stattfindet und damit kein γ -Quant ausgesandt wird. Die Summe der Intensitäten dieser Linien ist außer durch die Häufigkeit der 217 keV-Prozesse gegeben durch die Wahrscheinlichkeit $(1 - W_{\gamma_1} \cdot \varepsilon_1)$, daß kein 161 keV-Quant registriert wird:

$$N(W_{\gamma_2} \cdot \varepsilon_2) (1 - W_{\gamma_1} \cdot \varepsilon_1) = E + F.$$

Aus dem Quotienten $F/(E + F)$ kürzen sich die Größen für γ_2 heraus, und man erhält, da $\varepsilon_1 \sim 1$ ist, für das Verhältnis der beiden Konversionskoeffizienten

$$\frac{\alpha_{K,161}}{\alpha_{161}} = \frac{F}{E + F} \frac{1}{\varepsilon_K \omega_K}.$$

Eine Abschätzung zeigt, daß zur Berechnung der Ansprechwahrscheinlichkeit ε_K für die K-Strahlung außer der Absorption im Aluminium, dem Raumwinkel und dem kleinen gemessenen Escape-Peak (Absorption im NaJ 100%) vor allem die Absorption im HfO_2 -Präparat bedeutend

ist. Die Präparate wurden deshalb durch Sedimentieren einer gleichmäßigen Schicht von HfO_2 auf Zelluloidscheiben hergestellt. Sie waren 3 bis 7 mg/cm^2 dick. Die Spektren wurden hier mit dem photographischen Impulsspektrographen aufgenommen und die Flächen unter den Linien planimetriert. Für das Verhältnis der Konversionskoeffizienten ergab sich nach diesem Verfahren

$$\alpha_{K,161}/\alpha_{161} = 0,545 \pm 0,025.$$

Eine Kontrollmessung mit einem Einkanaldiskriminator lieferte das gleiche Ergebnis.

c) Ein ungefährender Wert für den *K-Konversionskoeffizienten* $\alpha_{K,217}$ des 217 keV-Übergangs konnte aus dem Intensitätsverhältnis der Linien *B* und *F* (Fig. 2) in analoger Weise gewonnen werden. Die erreichte Meßgenauigkeit ist hier nicht groß, da der Untergrund unter der Linie *B* mäßig genau bekannt ist. Für den *K-Konversionskoeffizienten* folgt:

$$0,04 < \alpha_{K,217} < 0,08.$$

Genauer als mit dem 3,8 cm $\varnothing \times 2,5$ cm-Kristall konnte die Energie des ersten Übergangs mit dem Lochkristall aus der Lage der Linie *S* bestimmt werden. Mit der 411,8 keV-Gold-Linie und der 154,9 keV-Linie¹¹ des Re^{188} als Eichmarken ergab sich für die Energie der γ -Quanten vom ersten Übergang

$$E_1 = (164 \pm 3) \text{ keV}.$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt dieses Ergebnis mit dem von BURSON u. Mitarb.⁶ im β -Spektrometer gemessenen Wert von $E_1 = 161$ keV überein, ohne jedoch seine Genauigkeit zu erreichen.

3. Spektrum der Konversionselektronen. Das Elektronenspektrum wurde mit Anthrazen-Spaltkristallen gemessen. Auf der Spaltfläche eines halbierten 1 cm^3 -Anthrazenwürfels wurde ein Tropfen einer feinen Suspension von HfO_2 eingetrocknet; die beiden Hälften wurden in der in¹² beschriebenen Weise aneinandergesetzt und zusammen mit dem dazwischenliegenden HfO_2 mit Neutronen bestrahlt.

Ähnlich wie beim NaJ-Lochkristall entsteht bei gleichzeitigem Auftreten zweier Konversionselektronen ein einziger Impuls, dessen Höhe der Summe der beiden Energien proportional ist. Fig. 3 ist die Darstellung eines mit dem photographischen Impulsspektrographen aufgenommenen Spektrums, aus dem folgende Größen bestimmt werden können:

¹¹ RYDE, N., u. B. ANDERSON: Proc. Phys. Soc. Lond. B **68**, 1117 (1955).

¹² HOFFMANN, K.-W.: Z. Physik **148**, 298 (1957).

a) Das Verhältnis des K-Konversionskoeffizienten $\alpha_{K,161}$ zum Gesamtkonversionskoeffizienten α_{161} für den 161 keV-Übergang folgt direkt aus dem Intensitätsverhältnis der Linien a und $a + b$.

K-Konversionselektronen des ersten 161 keV-Übergangs werden mit einer Energie um 161 keV—65 keV in der Linie a registriert, L-, M-... Konversionselektronen fallen mit einer Energie von nahezu 161 keV in die Linie b . Daraus folgt

$$\alpha_{K,161}/\alpha_{161} = a/(a + b).$$

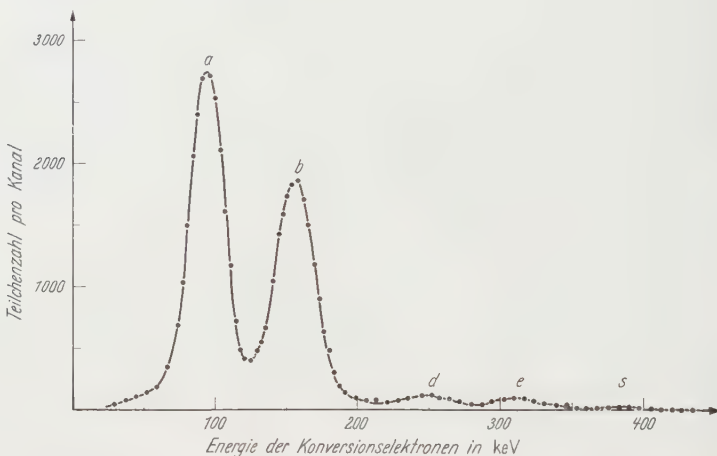


Fig. 3. Konversionselektronenspektrum des Hf^{179} , gemessen im Anthrazen-Spaltkristall (Würfel der Kantenlänge 1 cm). a K-Konversionselektronen des 161 keV-Übergangs; b L-, M-... Konversionselektronen des 161 keV-Übergangs; d gleichzeitiger Nachweis zweier K-Konversionselektronen des 161 keV- und des 217 keV-Übergangs; e gleichzeitiger Nachweis eines K- und eines L-Konversionselektrons vom 161 keV- und vom 217 keV-Übergang; s gleichzeitiger Nachweis zweier L-Konversionselektronen des 161 keV- und des 217 keV-Übergangs

Dabei ist angenommen, daß die ausgesandten K-Quanten den Anthrazen-kristall verlassen, die Fluoreszenzausbeute für Hf-K-Strahlung $\omega_K = 1,00$ ist und daß Effekte vom 217 keV-Übergang keine Rolle spielen. Diese Voraussetzungen sind nicht streng erfüllt.

Wenn das nach der K-Konversion ausgesandte K-Quant im Anthrazen absorbiert wird, wird der Impuls statt in der Linie a in der Linie b registriert. Das gleiche gilt, wenn statt des K-Quants ein Auger-Elektron ausgesandt wird und einen Lichtimpuls erzeugt. Die Photoabsorption der K-Strahlung im 1 cm^3 -Anthrazenwürfel ist aber sehr gering, und auch die Auger-Elektronen verlieren einen großen Teil ihrer Energie bereits im HfO_2 (Körnchendurchmesser 1 bis 2μ , Dichte 10 g/cm^3). Sie tragen deshalb nur wenig zur Impulshöhe bei bis auf einige, die aus der Kornoberfläche stammen. Der Einfluß beider Effekte wurde abgeschätzt und in einer Korrektur von $(1 \pm 1)\%$ berücksichtigt.

Die Wahrscheinlichkeit für Konversion des 217 keV-Übergangs beeinflusst die Intensitäten der Linien a und b in gleicher Weise und kürzt sich bei der Quotientenbildung heraus. Dem Konversionselektronenspektrum des 161 keV-Übergangs ist jedoch das Compton-Spektrum der 217 keV- γ -Strahlung überlagert. Der Effekt tritt gleichzeitig mit der Emission der 161 keV-Konversionselektronen auf und hat Ausläufer der Linien a und b nach hohen Energien zur Folge. Die Form dieser Ausläufer wurde durch Bestrahlen des Anthrazenkristalls mit der 217 keV-Linie von außen ermittelt. Ihre Intensität wurde aus dem bekannten Schwächungskoeffizienten und den Kristalldimensionen zu 8% berechnet und bei der Auswertung berücksichtigt.

Versuche mit einem Anthrazenwürfel von 2 cm Kantenlänge, die in der gleichen Weise durchgeführt wurden, bestätigten die Richtigkeit der Korrekturen.

Das Ergebnis der Messungen am Spektrum der Konversionselektronen ist ein Verhältnis der Konversionskoeffizienten

$$\alpha_{K,161}/\alpha_{161} = 0,560 \pm 0,020 \quad (\text{Anthrazen}),$$

in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der aus dem γ -Spektrum gewonnen wurde (S. 413):

$$\alpha_{K,161}/\alpha_{161} = 0,545 \pm 0,025 \quad (\text{NaJ}).$$

Der gewichtete Mittelwert beider Ergebnisse ist

$$\alpha_{K,161}/\alpha_{161} = 0,555 \pm 0,020.$$

b) Der Gesamtkonversionskoeffizient α_{217} für den 217 keV-Übergang konnte aus dem Flächenverhältnis der Linien $d+e+s$ und $a+b$ gewonnen werden (Fig. 3).

Wenn außer beim 161 keV-Übergang auch beim 217 keV-Übergang ein Konversionsprozeß stattfindet, wird ein Impuls in der Linie d , e oder s registriert je nachdem, ob beide Konversionen, nur eine oder keine in der K-Schale erfolgt sind. Die Gesamtintensität der drei gemessenen Linien ist proportional der Wahrscheinlichkeit W_{e1} für Konversion beim 161 keV-Übergang und W_{e2} beim 217 keV-Übergang:

$$N \cdot W_{e1} \cdot W_{e2} = d + e + s.$$

Da die Linien a und b Elektronenemission beim 161 keV-Übergang und unkonvertierte γ -Strahlung beim 217-Übergang erfordern, ist

$$N \cdot W_{e1} \cdot W_{\gamma 2} = a + b.$$

Aus dem Quotienten der Intensitäten kann der Konversionskoeffizient berechnet werden:

$$\alpha_{217} = W_{e2}/W_{\gamma 2} = (d + e + s)/(a + b).$$

Der Compton-Effekt der 217 keV-Linie wurde auch hier in der angegebenen Weise berücksichtigt.

Damit erhält man für den Konversionskoeffizienten des zweiten Übergangs

$$\alpha_{217} = 0,055 \pm 0,010.$$

Diskussion der Ergebnisse

Über die Konversionskoeffizienten des 161 keV-Übergangs lagen bisher nur wenige Angaben vor: $\alpha_{161} > 19^{13}$ bzw. sehr groß⁷ und $\alpha_K/\alpha_L = 0,9^{13}$. Aus dem Vergleich der gemessenen Halbwertszeit mit den Ergebnissen der Weisskopf-Formel konnte entnommen werden, daß es sich um einen M 3-Übergang handelt.

Die vorliegende Arbeit ergab für den Gesamtkonversionskoeffizienten des isomeren Übergangs

$$\alpha_{161} = 35 \pm 2.$$

Daraus und aus dem gemessenen Verhältnis $\alpha_{K,161}/\alpha_{161}$ folgt für den K-Konversionskoeffizienten der Wert

$$\alpha_{K,161} = 19,4 \pm 1,2.$$

Diese Ergebnisse können mit den Rechnungen von ROSE³ und von SLIV⁴ verglichen werden. Die von beiden Autoren angegebenen K-Konversionskoeffizienten stimmen für den hier betrachteten Übergang miteinander überein. Aus den Tabellen von ROSE wurden durch Interpolation die folgenden Konversionskoeffizienten für einen 161 keV-Übergang beim Hf gewonnen:

M 3	
K-Schale . . .	18,7
L-Schale . . .	12,2
M-Schale . . .	3,5
Summe . . .	34,4

Die Tabellenwerte für die M-Schale sind ohne Abschirmung berechnet worden. Daher wurde der Wert von ROSE hier bereits mit einem

¹³ HOLE, N.: Ark. Mat. Astronom. Fys., Ser. A **36**, No. 9 (1948).

experimentell für Au^{198} ermittelten Korrektionsfaktor¹⁴ von 0,6 multipliziert.

Die gemessenen Faktoren stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den berechneten überein, so daß die Charakterisierung des Übergangs als M 3-Strahlung sicher ist.

Von besonderem Interesse ist die Zuordnung des 217 keV-Übergangs, dessen Gesamtkonversionskoeffizient zu

$$\alpha_{217} = 0,055 \pm 0,010$$

bestimmt wurde. Von diesem Übergang war bekannt, daß es sich dabei um E 1-, M 1- oder E 2-Strahlung handeln müßte⁷, wobei der M 1-Strahlung der Vorzug gegeben wurde⁸.

In der bereits angegebenen Weise wurden aus den Tabellen von ROSE folgende Konversionskoeffizienten für einen 217 keV-Übergang beim Hf berechnet:

	E 1	E 2	M 1
K-Schale	0,0407	0,133	0,390
L-Schale	0,0060	0,066	0,060
M-Schale	0,0016	0,022	0,017
Summe.	0,0483	0,221	0,467

Aus dem Vergleich der gemessenen Werte mit den berechneten folgt eindeutig, daß es sich beim 217 keV-Übergang um E 1-Strahlung handelt.

Damit können Spin und Parität der angeregten Niveaus des Hf^{179} bestimmt werden. In Fig. 4 ist das neue Niveauschema dargestellt. Messungen der Hyperfeinstruktur von SPECK und JENKINS^{15,16} ergaben für den Spin des Grundzustands $I = 9/2$. Die von HEYDENBURG und TEMMER¹⁷ durch Coulomb-Anregung beobachteten Rotationsniveaus bei 119 keV und 260 keV entsprechen mit $I = 11/2$ und $I = 13/2$ den Intervallregeln und haben gleiche Parität wie der Grundzustand. Für den Spin des 378 keV-Niveaus kann aus den hier bestimmten Multipolordnungen auf einen Wert von $I = 17/2$ oder $1/2$ geschlossen werden. $I = 17/2$ scheidet aus, da in diesem Falle ein intensiver Übergang zum 260 keV-Niveau auftreten müßte, der nicht beobachtet wird.

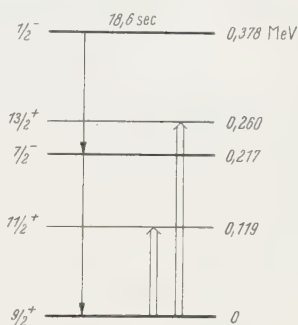


Fig. 4. Niveauschema des ${}_{72}\text{Hf}^{179}$. Stark ausgezogene Linien: Zerfall des Isomers; schwach gezeichnet: Zustände, die durch Coulomb-Anregung erreicht werden

¹⁴ CRESSMANN, P. J., u. R. G. WILKINSON, in H. J. LIPKIN: Proceedings of the Rehovoth Conference on Nuclear Structure, S. 294, Amsterdam 1958.

¹⁵ SPECK, R., u. F. A. JENKINS: Phys. Rev. **101**, 1831 (1956).

¹⁶ SPECK, R.: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **1**, 282 (1956).

¹⁷ HEYDENBURG, N. P., u. G. M. TEMMER: Phys. Rev. **104**, 981 (1956).

Die Parität der Niveaus bei 217 keV und 378 keV hat wegen des E 4-Übergangs das entgegengesetzte Vorzeichen wie die des Grundzustands.

Bei dem gemessenen negativen Vorzeichen des magnetischen Moments¹⁵ sind Spin und Parität des Grundzustands mit dem Schalenmodell für ein kugelsymmetrisches Kernpotential nicht zu erklären.

MOTTELSON und NILSSON^{1,18} berücksichtigten bei ihren Rechnungen einen deformierten Kern und ermittelten für das Grundniveau des Hf^{179} einen $9/2^-$ -Zustand. Aus dem gemessenen Quadrupolmoment^{15,16,17} kann man auf einen Deformationsparameter $\delta = 0,19 \pm 0,06$ schließen. Für $0,17 < \delta < 0,24$ sollen nach MOTTELSON und NILSSON die nächsten Einteilchenniveaus $7/2^-$ - und $1/2^-$ -Zustände sein. Dies stimmt genau mit den Ergebnissen der vorliegenden Experimente überein. Damit konnte gezeigt werden, daß das Niveauschema von NILSSON außer dem Grundzustand auch die angeregten Zustände beim Hf^{179} richtig beschreibt.

Der Research Corporation, N. Y., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesatomministerium danken wir für die Förderung der Arbeit durch bereitgestellte Mittel.

¹⁸ MOTTELSON, B. R., u. S. G. NILSSON: Phys. Rev. **99**, 1615 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Zur Frage der Elektronenemission des Nickels im Curie-Gebiet

Von

FRITZ FRAUNBERGER und ALBRECHT KELLERER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

Es wurde die Elektronenemission und speziell die Exoelektronenemission einer Nickelprobe untersucht im Hinblick auf eine mögliche Anomalie im Curie-Gebiet. Eine solche Anomalie wurde nicht gefunden.

Ziel der Untersuchung

Arbeiten von J. A. HEDVALL^{1,2} und neuerdings von G. M. SCHWAB u. Mitarb.³ weisen hin auf eine erhöhte katalytische Aktivität der Ferromagnetika im Curie-Gebiet.

Andererseits wurde in letzter Zeit ein Zusammenhang diskutiert, der zwischen den Zentren katalytischer Aktivität und jenen Zentren bestehen soll, welche die Emission von Exoelektronen begünstigen. Untersuchungen von H. NASSENSTEIN⁴ sprechen für die Annahme, daß es sich um ein und dieselben Zentren handelt.

Da Nickel eines jener Metalle ist, an denen eine erhöhte katalytische Aktivität im Curie-Gebiet nachgewiesen wurde, war es von Interesse, den Temperaturgang seiner Elektronenemission zu untersuchen mit besonderem Augenmerk darauf, ob in dem Temperaturbereich, in dem die spontane Magnetisierung verschwindet, eine Anomalie auftritt. Eine solche Anomalie könnte durch spontane Exoelektronenemission im Curie-Gebiet zustande kommen.

Unabhängig davon war aber noch die Frage zu untersuchen, ob eine etwa durch Bestrahlung angeregte Exoelektronenemission im Curie-Gebiet besonders stimuliert wird.

Meßanordnung

Für die Messungen wurde ein Auslösezählrohr verwendet, wie es die Fig. 1 zeigt. Der Kathodenzyylinder bestand aus Reinnickel (99,2% Ni+Co) der Vereinigten Nickelwerke AG. Nach Einbau in das Zählrohr

¹ HEDVALL, J. A.: Z. phys. Chem., Abt. B **27**, 196 (1934).

² HEDVALL, J. A.: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig 1938.

³ SCHWAB, G. M., u. H. GOETZELER: Z. phys. Chem., N. F. **2**, 1 (1954) sowie N. F. **3**, 148 (1955).

⁴ NASSENSTEIN, H.: Naturwiss. **43**, 492 (1956).

wurde die Nickelprobe bei 250°C mit Wasserstoff reduziert und anschließend im Hochvakuum 30 Std lang auf 460°C erhitzt. Um den unkontrollierbaren Einfluß eines chemisch aktiven Zählgases auszuschalten, wurde das Zählrohr mit reinem Edelgas ($\text{Ar} + \text{He}$) gefüllt und elektronisch gelöscht. Normalerweise wurde ein Neher-Harper-Löschkreis verwendet, bei sehr hohen Impulszahlen eine Multivibratorkippschaltung nach MAIER-LEIBNITZ. Die bifilar gewickelte elektrische Heizung umgab

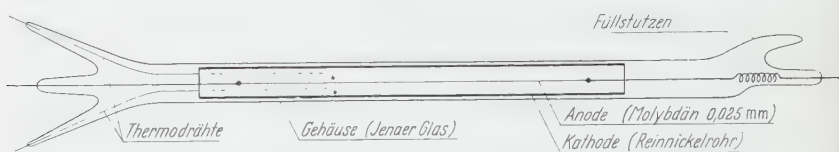


Fig. 1. Aufbau des Zählrohrs. Länge des Nickelrohres 15,0 cm

das Zählrohr bis zu den Einschmelzungen. Die Temperaturkonstanz längs der Nickelprobe wurde geprüft.

Ergebnisse

Die Kurven der Fig. 2 und 3 zeigen die thermische Elektronenemission der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die rechnerische Auswertung zeigt, daß nahezu die Charakteristik einer Richardson-Emission vorliegt. Im Gebiet der Curie-Temperatur ist eine Anomalie nicht zu erkennen. Die angegebenen Impulszahlen/min beziehen sich auf die Emissionsfläche von 40 cm^2 , in ihnen steckt noch der temperaturunabhängige Nulleffekt. Die Konstanz der Zählrohrempfindlichkeit wurde mit Hilfe eines γ -Präparates kontrolliert. Die Punkte der Fig. 2 wurden erhalten, indem jeweils bei konstanter Temperatur 5 min lang gezählt wurde. Zuerst wurde die Temperatur in Schritten erhöht, anschließend wurde sie in Schritten erniedrigt. Für die Punkte der Fig. 3 gilt das Analoge, nur wurde hier bei stetig veränderlicher Temperatur jeweils 1 min lang gemessen.

Wurde im Zählrohr eine Glimmentladung ausgelöst und einige Minuten lang aufrecht erhalten, so trat nach ihrer Löschung eine zeitlich abklingende Exoelektronenemission auf. Als Malter-Effekt ist diese Emission nicht zu deuten, da sie unabhängig von der Richtung der Glimmentladung auftrat. Es handelt sich wohl um eine Anregung durch Photoneinwirkung; eine solche tritt auf, wenn sich auf der Oberfläche Elektronenhaftstellen befinden^{5,6}. Dies ist bei der verwendeten Nickelprobe der Fall, da ihre Vorbehandlung bei so geringer Temperatur erfolgte, daß vorhandene Störstellen weiterbestehen konnten.

⁵ SEEGER, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955).

⁶ MÜLLER, H.: Acta phys. Austr. **10**, 474 (1957).

Es wurde bei bestimmter Temperatur jeweils eine Glimmentladung von $50\text{ }\mu\text{A}$ einige Minuten lang aufrecht erhalten und dann das Ab-

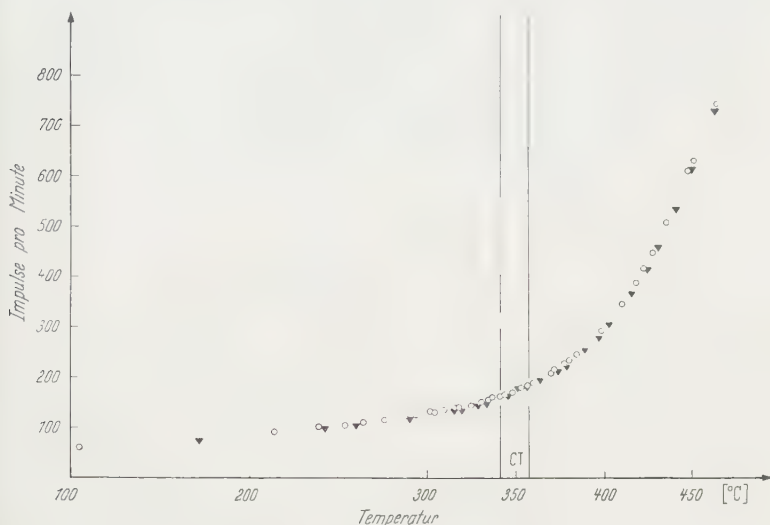


Fig. 2. Elektronenemission der Nickelprobe in Abhängigkeit von der Temperatur, quasistationär gemessen. ○ Aufwärts; ▼ abwärts

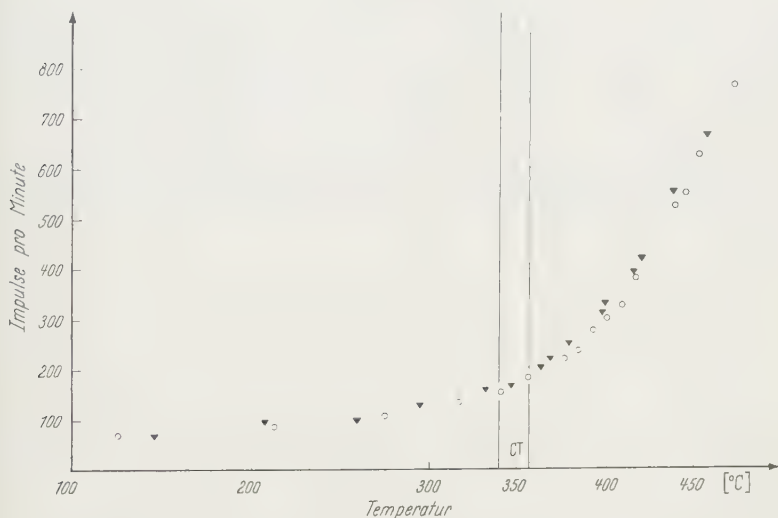


Fig. 3. Elektronenemission der Nickelprobe in Abhängigkeit von der Temperatur, bei gleitender Temperatur gemessen. ○ Aufwärts; ▼ abwärts

klingen der Emission verfolgt. Die Emissionsstärke nahm näherungsweise mit t^{-n} ab; n vergrößerte sich von etwa 0,4 bei 250°C mit

steigender Temperatur gegen 1. Die Anfangsintensität der Emission und der Wert von n ließen keine Anomalität im Curie-Gebiet erkennen.

Endlich wurde nach einer Glimmentladung die Emissionsstärke bei gleitender Temperatur gemessen. Es zeigten sich auch hierbei keinerlei

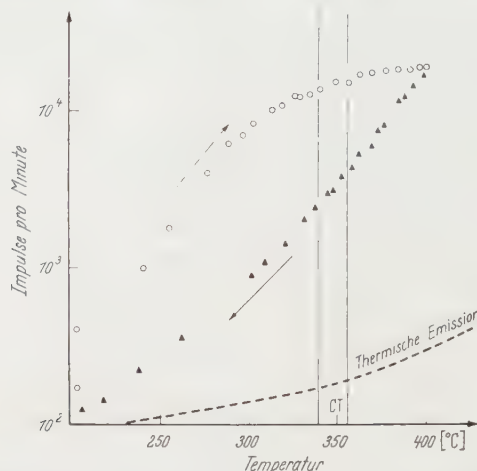


Fig. 4. Elektronenemission der Nickelprobe nach Anregung durch Glimmentladung, bei gleitender Temperatur gemessen. \circ Aufwärts; \blacktriangle abwärts

Anomalitäten im Curie-Gebiet. Als Beispiel sei die Kurve der Fig. 4 angegeben. Die Anregung erfolgte bei einer Temperatur von 200°C durch eine Glimmentladung von $50\ \mu\text{A}$ Stromstärke und einer Dauer von 15 min. Die Form solcher Kurven ist natürlich wesentlich durch die Geschwindigkeit der Temperaturänderung bestimmt. In dem angegebenen Beispiel wurde die Temperatur möglichst gleichmäßig erhöht und anschließend erniedrigt.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule
Darmstadt

Theorie der Strom-Spannungs-Charakteristik der stationären Glimmentladung

I. Die stromschwache Glimmentladung

Von

H. NEU*

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

Die scheinbaren Widersprüche in den bisher vorliegenden Theorien der stationären Glimmentladung sind größtenteils darauf zurückzuführen, daß in Entladungen mit kleinen Brennspannungen und geringer auf den Druck p bezogener Stromdichte j/p^2 (stromschwache Glimmentladungen) andere Elementarprozesse dominieren als in Entladungen mit hohem Kathodenfall und großem j/p^2 (stromstarke Glimmentladungen). Es wird eine elementare Theorie der Strom-Spannungs-Charakteristik der stromschwachen Glimmentladung mitgeteilt, die vom Beginn der Plasma-Entwicklung bis zum etwa zehnfachen der Stromdichte des normalen Kathodenfalls reicht. In diesem Strombereich ist die Charakteristik im wesentlichen durch die Abhängigkeit der mittleren Ionisierung $\bar{\alpha}_i$ von der mittleren Feldstärke $\bar{X} = U/d$ im Fallraum bestimmt. Die Theorie liefert eine befriedigende Erklärung des normalen Kathodenfalls aus den Elementarprozessen und ermöglicht eine Deutung der von PENNING gemessenen stabilen negativen Charakteristik einer längsbehinderten Glimmentladung in Helium.

1. Einführung

Die fortschreitende Kenntnis der atomaren Prozesse in Gasen und an Oberflächen legt es nahe, bisher ungelöste Probleme der Theorie der Glimmentladungen erneut aufzugreifen.

Die wichtigsten Teile der stationären Glimmentladung sind der Hittorfsche Dunkelraum — im folgenden als Fallraum bezeichnet — und das negative Glimmlicht. In dem System von Differentialgleichungen, das diese Entladungsteile beschreibt¹, interessieren vor allem die Koeffizienten, die das Verhalten des Gases und der Elektroden kennzeichnen.

Solche Koeffizienten sind unter anderem der α -Koeffizient für die Ionisierung im Gasraum^{2,3}, der γ -Koeffizient oder „Kathodenwirkungsgrad“ für die Auslösung von Elektronen aus der Kathode⁴ und der

* Jetzt AEG-Forschung, Frankfurt a.M.

¹ WEIZEL, W.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 2. 1950.

² ENGEL, A. v.: Handbuch der Physik, Bd. 21, S. 504. 1956.

³ LOEB, L. B.: Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 445. 1956.

⁴ LITTLE, P. F.: Handbuch der Physik, Bd. 21, S. 574. 1956.

δ -Koeffizient oder „Plasmawirkungsgrad“, der angibt, wieviel Ionen aus dem Glimmlicht in den Fallraum eintreten pro Elektron, das vom Fallraum in das Glimmlicht einfliegt.

Die Größen der Koeffizienten α , γ und δ , insbesondere ihre Abhängigkeit von Stromdichte, Spannung und Feldstärke, sind in der Literatur noch sehr umstritten. Besonders empfindlich wirken sich die Zahlenwerte dieser Koeffizienten auf die Berechnung der *Strom-Spannungs-Charakteristik* aus. Durch Vergleich der theoretisch ermittelten Charakteristiken mit dem Experiment lassen sich Rückschlüsse auf die Koeffizienten ziehen. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die Koeffizienten α , γ und δ so weit wie möglich auf Elementarprozesse zurückzuführen und in der angegebenen Weise quantitativ am Experiment zu überprüfen.

Wir beschränken uns in der Theorie auf eine *eindimensionale Entladung*. Alle Effekte die von der seitlichen Begrenzung der Entladung oder von einer etwaigen Krümmung der Kathoden-Oberfläche herrühren (Hohlkathoden-Effekt), bleiben daher unberücksichtigt.

2. Historische Übersicht

In den meisten älteren Theorien⁵ wurde als α -Koeffizient die von TOWNSEND und seinen Mitarbeitern gemessene Ionisierungs-Funktion, also der α -Koeffizient als Funktion der örtlichen Feldstärke, verwendet. So hat ROGOWSKI⁶ 1931 die Townsendsche Theorie des elektrischen Durchbruchs erweitert durch die Berücksichtigung der das Feld verzerrenden positiven Raumladung. Aus dem Verlauf der Townsendschen Ionisierungs-Funktion gelang ihm die Erklärung der Spannungs-Ab-senkung beim Durchbruch. Das Auftreten eines Wendepunktes im Verlauf der Funktion ermöglichte ihm eine Deutung des normalen und des anomalen Kathodenfalls. *Die Glimmentladung erscheint dabei als die stationär gewordene Form des Durchbruchs*. Eine Rechnung unter ähnlichen Voraussetzungen wurde 1934 von V. ENGEL und STEENBECK durchgeführt*.

Die Einführung des Begriffs des Wirkungsquerschnitts in die Gasentladungsphysik brachte in der Folgezeit ein besseres Verständnis der Kinetik der Ladungsträger und zeigte die schwachen Stellen der alten Theorien auf. In diesen Theorien wurde angenommen, daß alle an der Entladung teilnehmenden Ladungsträger aus Stoßprozessen im Fallraum, also einem Entladungsgebiet hoher Feldstärke herrühren. So setzen ROGOWSKI und V. ENGEL und STEENBECK die Ionisierung im Plasma des negativen Glimmlichts gleich null mit der Begründung, daß dort

* Beide Theorien unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß ROGOWSKI ein konstantes Fallraum-Feld voraussetzt, V. ENGEL und STEENBECK ein linear von der Kathode zur Glimmkante abfallendes Feld.

⁵ FRANCIS, G.: Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 53. 1956.

⁶ ROGOWSKI, W.: Arch. Elektrotechn. **25**, 551 (1931).

⁷ ENGEL, A.V., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. II. 1934.

Die Feldstärke im Vergleich zum Fallraum verschwindend klein ist. Das ist sicher nur zulässig unter der Voraussetzung, daß die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen nur durch die *örtliche Feldstärke* bedingt ist.

1939 gaben WEIZEL, ROMPE und SCHÖN⁸ und SCHERZER⁹ fast gleichzeitig geschlossene Theorien zur Glimmentladung an, in denen sie sich von der Voraussetzung frei machten, daß die Ionisierung nur von der örtlichen Feldstärke abhängt. Diese Erweiterung ist sicher notwendig für Glimmentladungen mit hohem Kathodenfall ($\gtrsim 1$ kV). Hier ist das Glimmlicht bereits so weit zur Kathode vorgedrückt, daß die dort austretenden Elektronen nur wenige freie Elektronen-Weglängen bis zum Rande des Glimmlichts durchlaufen. Das beschleunigende Feld ist so groß, daß die Geschwindigkeit der Elektronen und damit ihre Ionisierungs-Fähigkeit im wesentlichen nur von der *durchfallenen Potentialdifferenz* bestimmt wird⁹.

Die aus den gemessenen Fallraum-Längen¹⁰ und den Ionisierungs-Querschnitten errechnete Zahl der Ionisierungen im Fallraum ist bei hohem Kathodenfall sehr gering, meistens kleiner als eins. Da infolgedessen der Energieverlust der Elektronen durch unelastische Stöße im Fallraum vernachlässigbar klein ist, wird nahezu die gesamte im Feld gewonnene Energie in das Glimmlicht-Plasma verschleppt. Dort gebildete positive Ionen können in den Fallraum diffundieren. WEIZEL u. Mitarb. und SCHERZER beziehen, in Erweiterung von ROGOWSKI'S Vorstellungen, das negative Glimmlicht in die Trägerbilanz der Glimmentladung mit ein (*δ -Koeffizient*).

SCHERZER hielt es sogar für gerechtfertigt, sein Gleichungssystem durch Vernachlässigung der Ionisierung im Fallraum weiter zu vereinfachen. Die Stabilität der Entladung wird dabei erreicht durch eine starke *Volumen-Rekombination*, auf die zuerst FISCHER¹¹ hingewiesen hat. Durch seine Theorie kann SCHERZER insbesondere eine Erklärung des Verhaltens der Entladung bei Längsbehinderung geben.

In den bisher angeführten Theorien bestimmen α und δ den Verlauf der Charakteristik; der γ -Koeffizient erscheint von untergeordneter Bedeutung und wird meist als konstant angenommen. Im Gegensatz dazu gaben LITTLE und v. ENGEL¹² 1954 eine Theorie an, in der α konstant gesetzt und δ vernachlässigt wird. In diesem Falle bestimmen die Prozesse an der Kathode (*γ -Koeffizient*) die Charakteristik. Nach den Vorstellungen dieser Autoren liefert der *Photo-Effekt* an der Kathode durch UV-Strahlung den Hauptbeitrag zum γ -Koeffizienten. Unter der vereinfachenden Annahme, daß nur die aus dem Glimmlicht stammenden UV-Quanten wirksam sind, gibt diese Theorie eine befriedigende Übereinstimmung der Charakteristik mit dem Experiment. An der Richtigkeit ihrer Voraussetzungen bestehen jedoch Zweifel, auf die in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden soll.

⁸ WEIZEL, W., R. ROMPE u. M. SCHÖN: Z. Physik **112**, 339; **113**, 87, 730 (1939).

⁹ SCHERZER, O.: Arch. Elektrotechn. **33**, 207 (1939).

¹⁰ GÜNTERSCHULZE, A.: Z. Physik **59**, 433 (1930).

¹¹ FISCHER, H.: Ann. Phys. **27**, 81 (1936).

¹² LITTLE, P. F., and A. v. ENGEL: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **224**, 209 (1954).

3. Das Gleichungssystem des Fallraums

Wir wollen Gasdruck und Elektrodenabstand so klein annehmen, daß sich nur der Fallraum und das negative Glimmlicht ausbilden. Folgerichtig hätten wir für den ganzen so abgegrenzten Entladungsraum ein System von Differentialgleichungen aufzustellen, dessen Lösung die Aufteilung des Entladungsraumes in Fallraum und Glimmlicht zwangsläufig ergibt. Ein solches Vorgehen bringt aber erhebliche mathematische Schwierigkeiten mit sich⁹. Der weniger konsequente, aber weit übersichtlichere Weg ist, die Existenz von Fallraum und Glimmlicht vorauszusetzen und die beiden Entladungsgebiete einzeln zu behandeln

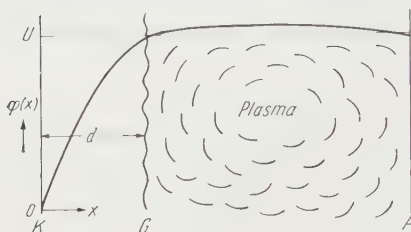


Fig. 1. Potentialverlauf im Fallraum und im negativen Glimmlicht, schematisch

unter Berücksichtigung ihrer besonderen Eigenschaften und der zwischen ihnen bestehenden Wechselwirkung.

Eine Theorie, die speziell auf die Strom-Spannungs-Charakteristik hinsteuert, kann sich bei der Bestimmung des Potentials auf den Fallraum allein beschränken, denn die Potential-Differenzen im

Glimmlicht-Plasma sind gegenüber dem Kathodenfall zu vernachlässigen. Was die Träger-Bilanz betrifft, so läßt sich auch hier mit dem Fallraum allein auskommen, wenn man den Trägeraustausch zwischen Fallraum und Glimmlicht in die Randbedingungen des Fallraums in Form eines zunächst unbekannten Parameters (δ -Koeffizient) mit einbezieht¹.

Bei der Aufstellung unserer Gleichungen werden wir die Art der Elementarprozesse an der Kathode noch unbestimmt lassen und nur voraussetzen, daß die Zahl der ausgelösten Elektronen proportional der Zahl der auftreffenden positiven Ionen ist.

Wir werden uns einiger Modell-Vorstellungen bedienen, die ähnlich sind denen von WEIZEL u. Mitarb.⁸. Das Modell und die verwendeten Bezeichnungen sind in Fig. 1 veranschaulicht. Der Abstand zwischen der Kathode K und der Glimmkante G ist die Fallraumdicke d . Die Anode A möge sich im negativen Glimmlicht befinden, aber nur so weit eintauchen, daß die Entladung nicht längsbehindert ist. Dann ist der Kathodenfall $\varphi_G - \varphi_K$ mit genügender Genauigkeit gleich der Brennspannung U zu setzen. Mit j^- und j^+ seien die Elektronenstrom- und Ionenstrom-Dichten bezeichnet. Es ist dann

$$j = j^+ + j^-; \quad \gamma = j_K^- / j_K^+; \quad \delta = j_G^+ / j_G^- \quad (1)$$

Die Stationaritätsbedingung lautet demnach:

$$\gamma[(1 + \delta)M - 1] = 1. \quad (2)$$

Für die Multiplikation M machen wir den üblichen Ansatz³:

$$M = \frac{j_G}{j_K} = \exp \left(\int_0^d \alpha dx \right). \quad (3)$$

Wir definieren als „mittlere Fallraum-Ionisierung“

$$\bar{\alpha}_f = \frac{1}{d} \int_0^d \alpha dx \quad (4)$$

und als „mittleres Fallraumfeld“

$$\bar{X} = U/d. \quad (5)$$

Den Potential-Verlauf im Fallraum findet man durch Integration der Poisson-Gleichung

$$\varepsilon_0 \varphi'' = -j^+ / v_w^+; \quad \varepsilon_0 = 0,886 \cdot 10^{-13} \text{ A sec V}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \quad (6)$$

In der Literatur herrscht noch Unsicherheit darüber, wie die *mittlere Wanderungsgeschwindigkeit* v_w^+ der Ionen von der örtlichen Feldstärke $X = \varphi'(x)$ abhängt. DRUYVESTEYN und PENNING¹³ halten den Ansatz

$$v_w^+ = a(\varphi')^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

wie ihn schon MORSE¹⁴, ROGOWSKI⁶ und WEIZEL u. Mitarb.⁸ benutzten, für den günstigsten. Eine Begründung wird nicht gegeben. LITTLE und v. ENGEL¹² geben für die Geschwindigkeit der Ionen an der Kathode einen ähnlichen Ausdruck an, der nur die umladenden Stöße der Ionen mit den Gasatomen berücksichtigt.

Es scheint in der Tat so, daß man mit dem Ansatz (7) für alle Glimmentladungen mit mittleren Fallraum-Feldstärken von etwa 0,2 bis 100 kV/(cm Torr) auskommt. Messungen, die (7) bestätigen, liegen zwar nur bis zu Feldstärken von etwa 2 kV/(cm Torr) vor^{15,16}, aber einige wenige Überlegungen genügen, um mit gutem Gewissen zu extrapolieren:

Die Theorie^{17,18} kommt zu der Abhängigkeit $v_w^+ \sim \varphi'^{\frac{1}{2}}$ unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge λ^+ der Ionen konstant und die Streuung kugelsymmetrisch im Schwerpunkt-System ist. Diese Voraussetzungen sind bei Ionen im artgleichen Gas für den oben genannten Feldstärke-Bereich näherungsweise erfüllt, wie aus folgendem hervorgeht:

1. Der Energie-Austausch zwischen Ionen und Grundgas-Atomen erfolgt im wesentlichen durch elastische Stöße. Bereits bei Ionen-Energien von einigen eV sind die Anziehungskräfte durch Polarisierung der Atome vernachlässigbar gegenüber den abstoßenden Kräften des Hartree-Feldes. Theorie¹⁹ und Experiment²¹

¹³ DRUYVESTEYN, M. J., u. F. M. PENNING: Rev. Mod. Phys. **12**, 87 (1940).

¹⁴ MORSE, P. M.: Phys. Rev. **31**, 1003 (1928).

¹⁵ HORNBECK, J. A.: Phys. Rev. **80**, 297 (1950); **84**, 615 (1951).

¹⁶ VARNEY, R. N.: Phys. Rev. **88**, 362 (1952); **89**, 708 (1953).

¹⁷ WANNIER, G. H.: Phys. Rev. **83**, 281 (1951); **87**, 795 (1952).

¹⁸ KIHARA, T.: Rev. Mod. Phys. **25**, 844 (1953).

¹⁹ MASSEY, H. S. W., u. R. A. SMITH: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **142**, 142 (1933).

²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I, Teil 1. 1950.

ergeben dann einen nahezu konstanten Ablenk-Querschnitt bis zu Ionen-Energien von der Größenordnung keV; zahlenmäßig liegt $\lambda^+ p$ zwischen etwa 0,1 und 0,5 mm Torr (²⁰, S. 346 und 347).

2. Die Streuverteilung beim Einzelstoß ist zwar keineswegs kugelsymmetrisch. Vielmehr zeigen die Streuungen mit wachsender Ionen-Energie immer mehr Rutherfordischen Charakter²¹. Bei Ionen im artgleichen Gas findet jedoch im Mittel bei jedem zweiten Stoß eine Umladung statt, so daß man sich je einen Stoß mit und einen Stoß ohne Umladung näherungsweise durch zwei Stöße mit kugelsymmetrischer Streuung ersetzt denken kann.

Mit den Voraussetzungen λ^+ konstant und Streuung kugelsymmetrisch berechnet WANNIER¹⁷ die Energie-Verteilung und die mittlere Wanderungs-Geschwindigkeit der Ionen (Masse M^+ , Ladung e) und findet für die Konstante in (7)

$$a = 1,15 (e \lambda^+ / M^+)^{1/2}.$$

Wir betrachten damit (7) als ausreichend begründet und setzen vereinfachend

$$v_w^+ = (e \lambda^+ \varphi' / M^+)^{1/2}. \quad (8)$$

Nach den Gesetzen der Lawinenbildung und mit den Definitionen (1) ist der Ionenstrom an der Stelle x :

$$j^+ = j \left(1 - \frac{1}{1 + \delta} \exp \left(\int_x^d \alpha dx \right) \right). \quad (9)$$

Die Integration der Potentialgleichung (6) wird nur dann einfach, wenn man räumlich konstante Ionisierung im Fallraum annimmt^{8, 9}. Wir ersetzen deshalb $\alpha(x)$ in (9) durch den Mittelwert $\bar{\alpha}_f$ aus (4). Mit (8) und (9) und den Randbedingungen $\varphi = U$, $\varphi' = 0$ bei $x = d$ ergibt die Integration von (6) den Potentialverlauf

$$\left. \begin{aligned} \varphi(x) &= U - \left(\frac{9j^2 M^+}{4 \epsilon_0^2 e \lambda^+ \bar{\alpha}_f^5} \right)^{1/3} G(\delta, (d-x) \bar{\alpha}_f), \\ G(\delta, y) &= \int_0^y [u - (1 - e^{-u}) / (1 + \delta)]^{2/3} du. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Die Forderung $\varphi(0) = 0$ verlangt

$$U = \left(\frac{9j^2 M^+}{4 \epsilon_0^2 e \lambda^+ \bar{\alpha}_f^5} \right)^{1/3} G(\delta, \bar{\alpha}_f d). \quad (11)$$

Sieht man von dem Einfluß der Fallraum-Ionisation ab, setzt man also $\bar{\alpha}_f = 0$, so wird aus (10) und (11)

$$\varphi(x) = U [1 - (1 - x/d)^{3/2}]. \quad (12)$$

²¹ MASSEY, H. S. W., u. E. H. S. BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford 1952.

Fig. 2 zeigt den Feldstärke-Verlauf $\varphi'(x)$ für $\bar{\alpha}_f = 0$. Daß die Ableitung der Feldstärke für $x = d$ unendlich wird, hat seine Ursache in der gewaltsamen Forderung der verschwindenden Feldstärke am Plasmarand. Der vermutlich richtigere Verlauf ist angedeutet. Nach Messungen von STEIN²² fällt das Fallraumfeld nahezu linear von der Kathode zur Glimmkante hin ab.

Aus (11) erhält man weiter den Zusammenhang zwischen Stromdichte, Spannung und Fallraumdicke, wenn man die Gleichung so mit

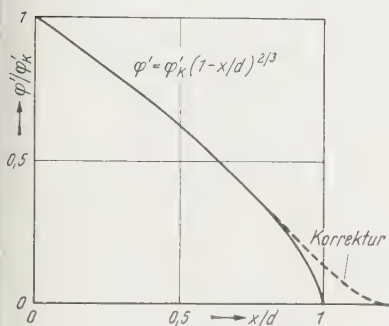


Fig. 2. Feldstärkeverlauf im Fallraum bei $\bar{\alpha}_f = 0$

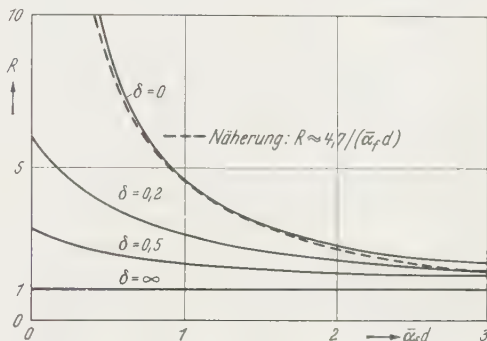


Fig. 3. Die Funktion $R(\delta, \bar{\alpha}_f d)$ aus (13), berechnet nach (10)

dem Gasdruck p erweitert, daß die Ähnlichkeitsgesetze hervortreten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{j}{p^2} &= 1,5 \varepsilon_0 \left(\frac{e \lambda^+ p}{M^+} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{(p d)^{\frac{3}{2}}} R(\delta, \bar{\alpha}_f d), \\ R(\delta, \bar{\alpha}_f d) &= [G(\delta, \bar{\alpha}_f d)]^{-\frac{3}{2}}; \quad \text{vgl. (10)}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Den Verlauf von R zeigt Fig. 3. Man sieht, daß R für große $\bar{\alpha}_f d$ nur sehr wenig von den Zahlenwerten von $\bar{\alpha}_f d$ und δ abhängt. Für $\delta \gtrsim 0,2$ liegt R zwischen eins und drei, solange $\bar{\alpha}_f d \gtrsim 1$ ist, solange also noch Lawinenbildung im Fallraum auftritt. Die stärkere Veränderlichkeit von R bei $\delta < 0,2$ und $\bar{\alpha}_f d < 1$ liegt an den vereinfachenden Annahmen unseres Modells. Aus $\delta = 0$ folgt nämlich, daß an der Glimmkante die Raumladung wie $(d - x)^{\frac{1}{2}}$ verschwindet. Bei nicht extrem längsbehinderten Entladungen wird aber stets eine Einströmung von positiven Ionen aus dem Glimmlicht vorhanden sein, so daß man auch hier R als langsam veränderlich annehmen kann.

Für extrem längsbehinderte Entladungen, also für $\delta = 0$, gilt im Bereiche $0,2 \lesssim \bar{\alpha}_f d \lesssim 3$ näherungsweise

$$R = 4,7 / \bar{\alpha}_f d. \quad (14)$$

²² STEIN, R. P.: Phys. Rev. **89**, 134 (1953).

Da R den Zusammenhang zwischen der Ionisierung im Fallraum und der Raumladungsbegrenzung des Stromes herstellt, bleibt insgesamt festzustellen, daß *die Stärke der Ionisierung im Fallraum sich nur bei extrem längsbehinderten Entladungen auf die Stromdichte merklich auswirkt*. Eine strengere Rechnung mit einem von x abhängigen α kann daher, von diesem Fall abgesehen, keinen merklich anderen Zusammenhang zwischen U , j und d liefern als ihn (13) angibt.

Die Gl. (13) und die Stationaritätsbedingung, die nach (2), (3) und (4) jetzt

$$\gamma [(1 + \delta) e^{\bar{\alpha}_f d} - 1] = 1 \quad (15)$$

lautet, ergeben ein geschlossenes Gleichungs-System für die Charakteristik $U = U(j/p^2)$, wenn es gelingt, die Koeffizienten $\bar{\alpha}_f$, γ und δ als Funktionen der Entladungsgrößen U , j/p^2 und $p d$ anzugeben. Im nächsten Abschnitt wenden wir uns zunächst der mittleren Ionisierung $\bar{\alpha}_f$ zu.

4. Die Ionisierung im Fallraum

Die Berechnung der mittleren Ionisierung $\bar{\alpha}_f$ im Fallraum ist sehr kompliziert. Streng genommen ist $\bar{\alpha}_f$ vom gesamten Potentialverlauf im Fallraum abhängig. Wir machen eine erste Vereinfachung durch die Annahme *linear abfallender Feldstärke* $X = 2(1 - x/d)\bar{X}$. Dann ist $\bar{\alpha}_f$ als Funktion der mittleren Fallraumfeldstärke $\bar{X} = U/d$ und der Brennspannung U darstellbar.

Auch die Berechnung der Funktion $\bar{\alpha}_f(\bar{X}/p, U)$ für ein linear abfallendes Feld ist umständlich und muß hier unterbleiben. Wir wollen versuchen, eine analytische Darstellung in Form einer Näherungsformel anzugeben, die zwischen bekannten Meßwerten interpoliert. Zu diesem Zweck denken wir uns zunächst eine weitere Vereinfachung vorgenommen: Wir denken uns das linear abfallende Feld durch ein *homogenes Feld* der Stärke \bar{X} ersetzt. Weiter lassen wir unberücksichtigt, daß die durch Ionisierungs-Prozesse entstandenen Sekundärelektronen nicht die ganze Potentialdifferenz U durchlaufen. Wir schreiben also diesen Sekundärelektronen den gleichen räumlichen Mittelwert der Ionisierung zu, wie den aus der Kathode austretenden Elektronen.

Für den *räumlichen Mittelwert $\bar{\alpha}$ der Ionisierung* eines Elektrons, das in einem homogenen Feld X eine Potentialdifferenz U durchlaufen hat, ist vom Verfasser in einer früheren Arbeit²³ eine *Näherungsformel* angegeben worden, die eine Erweiterung der Townsendschen Näherungsformel darstellt und für den ganzen in der Glimmentladung vorkommenden Feldstärkenbereich gilt. Diese Formel umfaßt kleine Feldstärken, bei denen $\bar{\alpha}$ nur von der Feldstärke, und große Feldstärken, bei

²³ NEU, H.: Z. Physik **152**, 294 (1958).

denen $\bar{\alpha}$ nur von der Potentialdifferenz abhängt. Sie gibt außerdem Näherungswerte in dem für Rechnung und Messung schwer zugänglichen Feldstärkebereich gleichzeitiger Feldstärke- und Spannungsabhängigkeit.

Aus Überlegungen über die Geschwindigkeits-Verteilung der Elektronen im Feld findet man, daß die Funktion $\bar{\alpha}_f(\bar{X}/p, U)$ für die Ionisierung im linear abfallenden Feld von gleichem Charakter sein muß wie die Funktion $\bar{\alpha}(X/p, U)$ für das homogene Feld. Zurückkehrend zu dem *linear abfallenden Feld* wollen wir daher für $\bar{\alpha}_f$ den gleichen Ansatz machen, wie er für $\bar{\alpha}$ im homogenen Feld erfolgreich war [23, Gl. (14)]:

$$\frac{\bar{\alpha}_f}{p} \left(\frac{\bar{X}}{p}, U \right) = \left\{ A \frac{\bar{X}}{\bar{X}^*} \exp \left(\frac{\bar{X}^*}{2\bar{X}} - \frac{\bar{X}}{2\bar{X}^*} \right) + \frac{\bar{s}_f}{p} \right\} e^{-\bar{X}^*/\bar{X}}. \quad (16)$$

In (16) ist A eine für die Gasart charakteristische Konstante. Die Spannungsabhängigkeit von $\bar{\alpha}_f$ wird ausgedrückt durch \bar{s}_f , das definiert ist als der räumliche Mittelwert der Ionisierung eines Elektrons, das ein linear abfallendes Feld ohne Energieverlust, also im Grenzfall unendlich kleiner d , durchläuft:

$$\bar{s}_f(U) = \frac{1}{d} \int_0^d s(\varphi) dx; \quad \varphi(x) = \frac{2U}{d} \left(x - \frac{x^2}{2d} \right). \quad (17)$$

Hierbei ist $s(\varphi)$ die *differentielle Ionisierung* für ein Elektron der Energie $e\varphi$.

Die Größe \bar{X}^* ist definiert als diejenige Feldstärke, bei der die aus $\bar{\alpha}_f$ abgeleitete „Stoletow-Funktion“³

$$S_f = \bar{X}/\bar{\alpha}_f = U/(\alpha_f d) \quad (18)$$

bei festgehaltener Spannung U ihr Minimum S_f^* hat. In der Schreibweise (16) hängt \bar{X}^* nur von der Gasart, nicht aber von der Spannung U ab; S_f^* wird nur wenig größer, wenn man höhere Spannungen wählt. Fig. 4 zeigt den schematischen Verlauf von $\bar{S}_f(\bar{X}/p, U)$ bei festgehaltenem U für Spannungen in der Größenordnung 10^2 bis 10^3 V und Feldstärken bis etwa $5\bar{X}^*$. Nach (18) gibt \bar{S}_f an, welche Potentialdifferenz ein Elektron im Mittel durchlaufen muß, um ein Ion zu erzeugen. Je kleiner \bar{X} ist, um so mehr Anregungsprozesse kommen auf eine Ionisierung, um so „teurer“ wird ein Ion²³. Ist $\bar{X} > \bar{X}^*$, so werden die Ionen mit wachsendem \bar{X} immer teurer, da dann ein immer größerer Anteil der im Feld aufgenommenen Energie nicht mehr in unelastischen

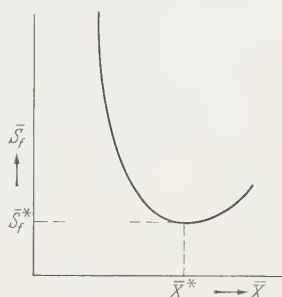


Fig. 4. Schematischer Verlauf der Stoletow-Funktion $S_f = \bar{X}/\bar{\alpha}_f$ des Fallraums; die Stoletow-Funktion $S = X/\bar{\alpha}$ für das homogene Feld hat einen ähnlichen Verlauf

Stößen verbraucht werden kann, sondern zur Vergrößerung der kinetischen Energie dient.

Soweit im folgenden Zahlenwerte für $\bar{\alpha}_f$ benötigt werden, verwenden wir die Ergebnisse für die Ionisierung $\bar{\alpha}$ im homogenen Feld²³. Über

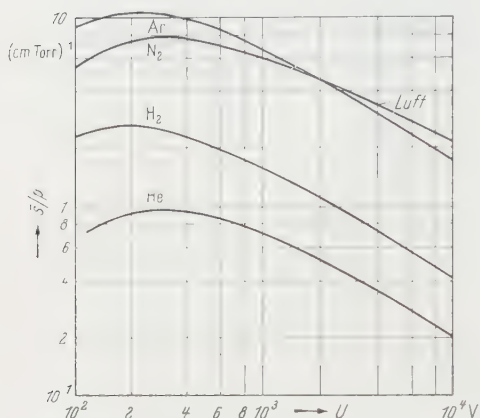


Fig. 5. Mittlere differentielle Ionisierung $\bar{s}(U)$ im homogenen Feld X , für den Grenzfall $X \rightarrow \infty$ ²⁶; näherungsweise ist für den Fallraum $\bar{s}_f(U) = \bar{s}(U)$

die hierdurch erzielbare Genauigkeit soll in Abschnitt 7 noch einiges gesagt werden. In Tabelle 1 sind für einige Gase die Konstanten A und \bar{X}^* der Formel (16) angegeben sowie die Minimalwerte S_f^* der Stoletow-Funktion $\bar{S}_f = \bar{X}/\bar{\alpha}_f$.

Weiter wird in Formel (16) noch die mittlere differentielle Ionisierung \bar{s}_f , gleichbedeutend mit $\bar{\alpha}_f$ für den Grenzfall $\bar{X} \rightarrow \infty$, benötigt, wie sie durch (17) definiert ist. Fig. 5 zeigt den Verlauf von $\bar{s} \approx \bar{s}_f$ über der Brennspannung U . Bei mittleren Fallraum-Feldstärken, die größer als etwa $5\bar{X}^*$ sind, läßt sich an Stelle der komplizierten Formel (16)

bereits mit ausreichender Genauigkeit $\bar{\alpha}_f \approx \bar{s}_f$ setzen und aus Fig. 5 entnehmen. Den charakteristischen Verlauf von $\bar{\alpha}_f$ über \bar{X} und U zeigt Fig. 4 aus der früheren Arbeit des Verfassers²³ für Wasserstoff.

Tabelle 1. Die Konstanten der Ionisierungsfunktion

	He	Ar	H ₂	N ₂
\bar{X}^*/p . . .	50	200	150	350 V (cm Torr) ⁻¹
A	0,63	1,7	3,6	4,3 (cm Torr) ⁻¹
S_f^*	85	45	65	78 V

5. Der normale Kathodenfall

In dem Gleichungssystem des Fallraumes, bestehend aus den Gln. (13) und (15) aus Abschnitt 3, kann nach (16) der Koeffizient $\bar{\alpha}_f$ als bekannt vorausgesetzt werden. Wir schreiben $\bar{\alpha}_f d = U/\bar{S}_f$, entsprechend der Definition von \bar{S}_f nach (18). Das Gleichungs-System lautet dann:

$$\left. \begin{aligned} \gamma[\delta + 1] e^{U/\bar{S}_f} - 1 &= 1, \\ \frac{j}{p^2} &= 3 \epsilon_0 \left(\frac{e \lambda^+ p}{M^+} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{(p d)^{\frac{3}{2}}}, \\ \bar{S}_f &= \bar{X}/\bar{\alpha}_f; \quad \bar{\alpha}_f = \bar{\alpha}_f(\bar{X}/p, U) \text{ nach (16); } \bar{X} = U/d. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Hierbei wurde die Funktion $R(\delta, \bar{\alpha}_f d)$ in (13) näherungsweise gleich zwei gesetzt: wir schließen also extrem längsbehinderte Entladungen aus unseren Betrachtungen aus. Unbekannt sind in (19) weiterhin die Koeffizienten γ und δ .

Wir wollen nun zeigen, daß (19) mit den einfachen Annahmen $\gamma = \text{konst.}$ und $\delta = 0$ der alten Rogowskischen Theorie^{6, *} eine Strom-Spannungs-Charakteristik mit einem *Spannungs-Minimum* bei einer bestimmten Stromdichte ergibt.

Wir bedienen uns hierzu des von ROGOWSKI eingeführten Ionisierungs-Anstiegs μ , der die Verstärkung einer Elektronen-Generation

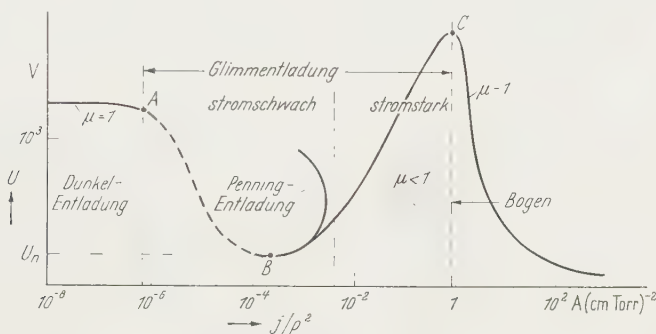


Fig. 6. Schematischer Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik $U(j)$ einer Gasentladungsstrecke

angibt. Für unser Modell ist der Ionisierungs-Anstieg

$$\mu = \gamma [(\delta + 1) e^{U/S_f}]. \quad (20)$$

Denkt man sich μ als Funktion von U und j aufgetragen (Rogowskisches μ -Gebirge), so ist die Höhenlinie $\mu = 1$ die Charakteristik der stationären Entladung, wie Fig. 6 zeigt. Oberhalb der Höhenlinie ist $\mu > 1$. Nach Fig. 6 gilt für das Spannungsminimum, das in unserem Modell identisch ist mit dem normalen Kathodenfall:

$$\frac{d\mu}{dj} = 0 \quad \text{für } U = \text{konst. und } \mu = 1. \quad (21)$$

Wegen der zweiten Gl. (19) ist (21) gleichbedeutend mit

$$\frac{d\mu}{d\bar{X}} = 0 \quad \text{für } U = \text{konst. und } \mu = 1. \quad (22)$$

Mit $\gamma = \text{konst.}$, $\delta = 0$ folgt aus (20) und (22):

$$\frac{d\bar{S}_f}{d\bar{X}} = 0 \quad \text{für } U = \text{konst.} \quad (23)$$

* Die Berechtigung dieser Annahmen im Falle der stromschwachen Entladung wird in Abschn. 7 diskutiert werden.

Die Forderung (23) ist nach Fig. 4 für die mittlere Fallraumfeldstärke $\bar{X} = \bar{X}^*$ erfüllt. Der zugehörige Wert der Stoletow-Funktion ist $\bar{S}_f = S_f^*$. Nach der anschaulichen Bedeutung von \bar{S}_f ist \bar{X}^* die Fallraumfeldstärke, bei der mit einer verfügbaren Spannung U die meisten Ionen erzeugt werden*.

Für die Strom-Spannungs-Charakteristik folgt nun aus (23) und Fig. 6 formal die Zuordnung der Tabelle 2. Der Verlauf der Charakteristik $U = U(j)$ ist damit unmittelbar auf das Verhalten von \bar{S}_f bzw. $\bar{\alpha}_f$ im Fallraum zurückgeführt.

Wir fragen nun, welche Entladung „querstabil“ ist. Die Bedingung dafür, daß eine Entladung mit

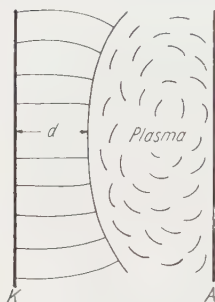


Fig. 7. Entladung mit freien Rändern⁹

Tabelle 2

	$\left(\frac{d\mu}{dj}\right)_{U=\text{konst.}}$	$\left(\frac{d\bar{S}_f}{d\bar{X}}\right)_{U=\text{konst.}}$
Abfallender Ast . . .	> 0	< 0
Spannungsminimum . .	$= 0$	$= 0$
Ansteigender Ast . . .	< 0	> 0

freien Rändern stationär brennen kann, ist von SCHERZER⁹ formuliert und durch Fig. 7 anschaulich gemacht worden:

$$\frac{d\mu}{dd} = 0 \quad \text{für} \quad U = \text{konst.} \quad \text{und} \quad \mu = 1. \quad (24)$$

Sie führt wegen der zweiten Gl. (19) unmittelbar zu

$$\frac{d\mu}{dj} = 0 \quad \text{für} \quad U = \text{konst.} \quad (25)$$

Also nur die im Spannungsminimum brennende Entladung brennt mit freien Rändern. Das erklärt die bekannte Erscheinung der Entladung mit *normalem Kathodenfall*, bei der sich unabhängig von der Stromstärke stets die „normale“ Stromdichte einstellt. Wir werden die zugehörigen Größen mit dem Index n versehen: U_n, j_n, d_n .

Mit den vereinfachenden Annahmen $\gamma = \text{konst.}$ und $\delta = 0$ lassen sich die Größen U_n, j_n und d_n der Entladung mit normalem Kathodenfall nach (19) und (23) explizit angeben:

$$U_n = S_f^* \ln(1 + 1/\gamma), \quad (26)$$

$$d_n = U_n / \bar{X}^*, \quad (27)$$

$$\frac{j_n}{p^2} = 3 \epsilon_0 \left(\frac{e \lambda^+ p}{M^+} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U_n^{\frac{3}{2}}}{(p d_n)^{\frac{1}{2}}}. \quad (28)$$

* SEELIGER²⁴ hat in ähnlicher Weise als Extremal-Forderung für eine minimale Brennschpannung angegeben, daß $U/(\bar{\alpha}d)$ ein Minimum sein soll. Die Voraussetzung ist auch dort, daß γ konstant ist.

²⁴ SEELIGER, R.: Z. Physik **122**, 209 (1944).

Hierbei sind S_f^* und \bar{X}^* näherungsweise aus Tabelle 1 zu entnehmen; λ^+ ist die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen, M^+ ihre Masse und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Zahlenmäßig unbestimmt ist nur noch γ .

Wir wollen die Gln. (26), (27) und (28) an Hand von experimentellen Ergebnissen überprüfen, um Aufschlüsse über die Zulässigkeit der vereinfachenden Annahmen zu erhalten.

Nach (27) soll die mittlere Fallraumfeldstärke U_n/d_n unabhängig vom Kathodenmaterial gleich der „günstigsten Feldstärke“ \bar{X}^* sein. In Tabelle 3 sind

Tabelle 3. Daten des normalen Kathodenfalles

Spalte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	U_n	$p d_n$	U_n	$p d_n$	$\frac{\bar{X}_n}{p} = \frac{U}{p d_n}$		$\frac{\bar{X}^*}{p}$		γ	$\frac{1}{\lambda^+ p}$	$\frac{j_n}{p^2}$	
	V	cm Torr	V	cm Torr	V/(cm Torr)		V/(cm Torr)			(cm Torr) ⁻¹	$\mu\text{A}/(\text{cm Torr})^2$	
Kathode	Fe		Al		Fe Al			Fe	Al		Fe	
He . .	150	1,3	140	1,32	115 106		50	0,21	0,24	40	19 2	
Ar . .	165	0,33	100	0,29	500 344		200	0,026	0,12	170	106 160	
H ₂ . .	250	0,90	170	0,72	280 236		150	0,022	0,08	60	124 72	
N ₂ . .	215	0,42	180	0,31	510 580		350	0,068	0,11	110	134 400	
	5	5	5	5			Tab. 1	(26)	(26)	23	(28)	5

einige Meßwerte⁵ für Entladungen mit Eisen- und Aluminium-Kathoden wiedergegeben (Spalten 1 bis 4). Der Vergleich der hieraus folgenden Werte \bar{X}_n (Spalte 5 und 6) miteinander und mit \bar{X}^* (Spalte 7) ergibt, daß die mittlere Fallraumfeldstärke nur wenig vom Kathodenmaterial abhängt, aber rund das 1,5- bis 2-fache der in Tabelle 1 angegebenen Werte von \bar{X}^* beträgt. Dieser Unterschied wird in einer verfeinerten Theorie, auf die wir in Abschnitt 7 eingehen werden, beseitigt.

Zur Nachprüfung von (26) ist γ aus den experimentellen Werten von U_n (Spalte 1 und 3) und den Werten von S_f^* aus Tabelle 1 berechnet (Spalte 8, 9). Infolge der exponentiellen Abhängigkeit streuen die Ergebnisse stark. Sie liegen jedoch bis auf He in der gleichen Größenordnung wie die γ -Werte für die Elektronen-Auslösung bei Beschuß von Metall-Oberflächen mit langsamen positiven Ionen²¹. Die geringere Eintrittsarbeit von Al gegenüber Fe macht sich deutlich in entsprechend höheren γ -Werten für Al bemerkbar. Auch die Werte für He sind leicht erklärbar: der in Tabelle 1 angegebene Wert für S_f^* bezieht sich auf sehr reines He-Gas. Geringe Verunreinigungen durch Argon können den mittleren Spannungsbedarf \bar{S}_f pro Ion durch Ionisierung metastabiler Atome (Penning-Effekt¹³) leicht um 30% herabdrücken; wir kommen dann auch für He auf die richtige Größenordnung von γ .

Die Überprüfung von (28) führt zu einem wenig befriedigenden Ergebnis. Als Ursache für die schlechte Übereinstimmung der gerechneten Werte (Spalte 11) mit den Meßwerten (Spalte 12) sind die Unsicherheit der verfügbaren Angaben für λ^+ und der Messung von d_n zu nennen; letztere insbesondere, weil d_n mit hoher Potenz eingeht. Bei He kann eine verschiedene starke Argon-Verunreinigung bei der U_n und d_n -Messung gegenüber der j_n -Messung vorgelegen haben.

Die Entladung mit *anomallem Kathodenfall* ist eine stabile, durch den Rand der Kathode querbehinderte Entladung (Fig. 7). Eine

zufällige Verringerung von d an einer beliebigen Stelle des Querschnitts über den durch die zweite Gl. (19) gegebenen Wert hinaus führt zu $X_G > 0$ und damit zum Zurückweichen des Plasmas, also zur Vergrößerung von d . Durch eine zufällige örtliche Erhöhung der Stromdichte wird nach Fig. 6 der Ionisationsanstieg μ kleiner als eins, und die Stromdichte-Erhöhung wird rückgängig gemacht. Aus den gleichen Überlegungen heraus ist der fallende Ast der Charakteristik zwischen A und B instabil.

6. Die Charakteristik bei $\delta = 0$ und konstantem γ

Wir wollen prüfen, wieweit die Annahmen γ konstant und $\delta \ll 1$ über das Brennspannungs-Minimum hinaus zur Übereinstimmung der

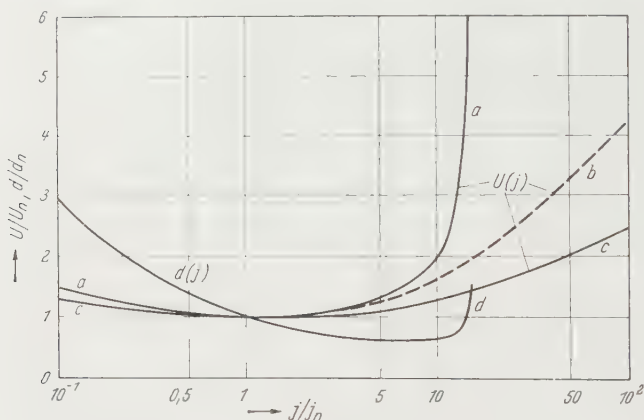


Fig. 8. Charakteristik $U(j)$ für H_2 . a Berechnet nach (19) mit $\delta \ll 1$, $\gamma = 0,05$; b Messung von GÜNTERSCHULZE¹⁰; c Theorie von v. ENGEL und STEENBECK⁷; d Fallraumdicke $d(j)$, berechnet wie a

nach (19) berechneten Charakteristik mit dem Experiment führen. In Fig. 8 ist für Wasserstoff als Kurve a die nach (19) berechnete Charakteristik in der Form $U/U_n = f(j/j_n)$ aufgetragen, wobei U_n und j_n durch (26) und (28) gegeben sind. Die Zahlenwerte für $\bar{\alpha}_f$ wurden für die jeweiligen Werte von $p d$ und U nach (16) und Fig. 5 berechnet. Der Zahlenwert für γ , der die Art des Kathodenmaterials berücksichtigt, hat nur geringen Einfluß auf die Charakteristik, da er nur logarithmisch eingeht; er wurde durch die Annahme $U/\bar{S}_f = \bar{\alpha}_f d = 3$ festgelegt, was nach der ersten Gl. (19) bedeutet $\gamma = (e^3 - 1)^{-1} \approx 0,05$. Zum Vergleich ist in Fig. 8 die Kurve von v. ENGEL und STEENBECK⁷ eingetragen, sowie die gemessene Charakteristik von GÜNTERSCHULZE¹⁰. Das Zusammenschrumpfen des Fallraumes ist aus dem ebenfalls nach (19) berechneten Verlauf von d/d_n erkennbar.

Man sieht, daß nur bis etwa $10 j_n$ ungefähre Übereinstimmung zwischen unserer Rechnung und der Messung von GÜNTERSCHULZE

besteht. Entsprechendes zeigt sich bei Abschätzungen der Charakteristiken anderer Gase.

Da wir keinen Zweifel an der Richtigkeit unserer Überlegungen zur Fallraum-Ionisierung hegen, müssen wir schließen, daß für höhere Stromdichten die Annahme $\gamma = \text{konst.}$ und $\delta \ll 1$ auch nicht näherungsweise zulässig ist. Daß die v. Engel-Steenbecksche Kurve im Bereich $j > 10 j_n$ noch erträglich mit der Messung übereinstimmt, liegt an der unzulässigen Anwendung der Townsend-Formel für die Ionisierung in diesem Stromdichte-Bereich.

Wie bereits in der historischen Übersicht gesagt, weichen die bisherigen Theorien der Glimmentladung gerade in den Annahmen über γ und δ stark voneinander ab. Um hier scheinbare Widersprüche zu beseitigen, ist es angebracht, den Bereich der Glimmentladung in Entladungen mit geringer Stromdichte und Entladungen mit hoher Stromdichte zu unterteilen. Da es weitgehend gleichgültig ist, wo der Trennungsstrich zwischen stromschwachen und stromstarken Glimmentladungen gezogen wird, wollen wir die Unterscheidung so treffen, daß wir die Entladungen, bei denen die Stromdichte noch nicht so hoch ist, daß die Annahme $\gamma = \text{konst.}$, $\delta = 0$ zu unrichtigen Ergebnissen führt, als *stromschwache Entladungen* bezeichnen (Fig. 6). Die Bezeichnung stromschwach gilt also nach Fig. 8 bis zum etwa zehnfachen der Stromdichte des normalen Kathodenfalls bei gleichem Gasdruck.

7. Erläuterungen zu den Koeffizienten $\bar{\alpha}_f$, γ und δ im Bereich der stromschwachen Glimmentladung

In den beiden letzten Abschnitten wurde gezeigt, daß unsere Annahmen über die Koeffizienten $\bar{\alpha}_f$, γ und δ im Bereich der stromschwachen Glimmentladung zu einer ungefähren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führen. Es bedarf nun einerseits einer physikalischen Begründung dieser Annahmen, andererseits ist nachzuprüfen, welche Änderungen an den Annahmen vorgenommen werden müssen, um die Theorie zu verfeinern. Zunächst sollen die Annahmen über γ , $\bar{\alpha}$ und δ einzeln diskutiert werden.

a) **Physikalische Begründung der Annahme, γ sei unabhängig von den Entladungsgrößen.** Die auf die Kathode auftreffenden Ionen können infolge ihrer Ionisierungsenergie E_I , die als *potentielle* Energie wirkt, und auch durch ihre *kinetische* Energie $M^+ v_K^2/2$ Elektronen auslösen (γ_i -Prozesse). Da die mittlere freie Weglänge $p\lambda^+$ der Ionen zwischen 0,1 und 0,5 mm Torr liegt²⁰, hat bei Kathodenfeldstärken unter 1 kV/(cm Torr), also im Bereich der stromschwachen Entladungen, die kinetische Energie keinen merklichen Einfluß auf die Auslösung der Elektronen. Es bleiben nur γ_i -Prozesse durch Resonanz-Einfangung von Leitungs-Elektronen aus dem Kathoden-Metall unter gleichzeitiger

Emission eines Elektrons übrig. Diese Prozesse sind nach Theorie und Experiment⁴ *unabhängig von der Geschwindigkeit der Ionen*, wenn man von Veränderungen der Kathodenoberfläche durch die aufschlagenden Ionen absieht. Weiter ist eine Elektronenauslösung durch Photonen (γ_p -Prozesse) möglich⁴. Wegen des quantentheoretischen Zusammenhanges der Ionisierungs- und Anregungs-Wahrscheinlichkeiten ist bei Beschränkung auf den Fallraum das Verhältnis der Zahlen der an der Kathode eintreffenden Ionen und Quanten weitgehend unabhängig von den Entladungsdaten. Das Verhältnis γ_i/γ_p und damit der Betrag von γ_p ist also ebenfalls in genügender Näherung unabhängig von der Entladungsgrößen.

b) **Die Näherungsannahmen für die Ionisierung $\bar{\alpha}_f$ im Fallraum.** Im Gleichungs-System (19) war die mittlere Ionisierung im Fallraum durch die Stoletow-Funktion $\bar{S}_f = \bar{X}/\bar{\alpha}_f$ berücksichtigt worden, deren Verlauf über der mittleren Fallraumfeldstärke $\bar{X} = U/d$ bei festgehaltenem U die Fig. 4 wiedergibt. Unsere Näherungsannahme war, daß \bar{S}_f zahlenmäßig etwa übereinstimmt mit der entsprechenden Funktion $\bar{S} = X/\bar{\alpha}$ für ein homogenes Feld $X = U/d$. Insbesondere war in Tabelle 1 näherungsweise $S_f^* = S^*$ und $\bar{X}^* = X^*$ gesetzt worden. Wie weit das berechtigt ist, läßt sich nur auf Grund eingehender Untersuchungen zur Kinetik der Ladungsträger im Fallraum entscheiden; das Ergebnis können wir nur andeutungsweise wiedergeben.

Betrachten wir zunächst ein *homogenes Feld* $X = U/d$. Für $X = X^*$ erreicht der Spannungsbedarf \bar{S} pro Ionisierung ein Minimum S^* ähnlich dem Minimum in Fig. 4. Für $X = X^*$ liegen also *optimale Ionisierungs-Bedingungen* vor. Diese stehen in Zusammenhang damit, daß bei der Feldstärke X^* die mittlere Energie der Elektronen etwa dem Maximum $q_{I\max}$ des Ionisierungs-Querschnittes entspricht. Gehen wir zu einem *linear abfallenden Feld* über, so werden für die Primärelektronen optimale Ionisierungs-Bedingungen dann vorliegen, wenn das mittlere Feld $\bar{X} = U/d$ wieder etwa gleich X^* ist. Dann erhalten die Elektronen nämlich in Kathodennähe soviel überschüssige kinetische Energie, daß sie in dem schwachen Feld vor der Glimmkante (Fig. 2) nicht unter $q_{I\max}$ abgebremst werden. Anders ist es bei Berücksichtigung der Sekundär-Elektronen, die nach der Vereinbarung in Abschnitt 4 in der Definition von \bar{S}_f eingeschlossen sind. Da sie vorwiegend in Nähe der Glimmkante, also im schwachen Feld entstehen, erhält man jetzt optimale Ionisierungs-Bedingungen, wenn man \bar{X} etwas größer als X^* wählt. Eine Abschätzung der oberen Grenze von \bar{X}^* ergibt, daß für $U/\bar{S}_f = 4$ die günstigste mittlere Fallraum-Feldstärke *höchstens* $1,5 X^*$ beträgt. Der in Abschnitt 5 aus den Messungen gefundene Sachverhalt, daß $U_n/d_n \approx 1,5$ bis $2 X^*$ beträgt, ist damit also zum Teil aufgeklärt. Wie wir noch sehen werden, liegt der Rest der

Diskrepanz vermutlich in der Nichtberücksichtigung des Plasmawirkungsgrades.

Für S_f findet man aus Überlegungen zur Kinetik, daß für $U/\bar{S}_f \lesssim 4$ ohne merklichen Fehler S_f^* gleich S^* gesetzt werden kann.

c) **Der Plasmawirkungsgrad δ .** Die „günstigste“ Feldstärke X^* ist im *homogenen Feld* auch dadurch gekennzeichnet, daß die von den Elektronen im Mittel aus dem Feld aufgenommene kinetische Energie gerade noch durch unelastische Stöße aufgebraucht werden kann. Das gilt auch noch angenähert für das *inhomogene Fallraumfeld* der mittleren Feldstärke $U/d = \bar{X} = \bar{X}^*$. Bei diesem U/d ist die mittlere Energie der vom Fallraum in das Glimmlicht einfliegenden Elektronen so gering, daß die im Plasma erzeugten Ionen fast vollständig zur Deckung der Rekombinations-Verluste benötigt werden. Der Plasmawirkungsgrad δ ist dann vernachlässigbar. Ist dagegen $\bar{X} > \bar{X}^*$, so können im Plasma überschüssige Ionen erzeugt werden, die in den Fallraum abwandern. Im Bereich $\bar{X}^* \lesssim \bar{X} \lesssim 5\bar{X}^*$ hängt die Energie der in das Plasma einfliegenden Elektronen und damit auch δ stark von \bar{X} , weniger stark von U ab. Wir versuchen, im folgenden eine Abschätzung von $\delta = \delta(\bar{X}/p, U)$ zu geben.

Der Energiebetrag $e\bar{S}_f$, den ein Elektron pro ionisierendem Stoß im Mittel aus dem Fallraumfeld aufnimmt, setzt sich, wie in Fig. 9 skizziert ist, zusammen aus dem Anteil \bar{W}_f , der in unelastischen Stößen verbraucht wird, und einem Anteil $e\bar{S}_f - \bar{W}_f$, der zur Beschleunigung des Elektrons dient²³. Die mittlere Energie der in das Glimmlicht einfliegenden Elektronen ist damit $eU(1 - \bar{W}_f/e\bar{S}_f)$. Ist W_p der Ionisierungs-Aufwand im Plasma des Glimmlichts und κ der Bruchteil der positiven Ionen, der in den Fallraum diffundiert, so wird der Plasma-Wirkungsgrad

$$\delta = \frac{\kappa e U}{W_p} \left(1 - \frac{\bar{W}_f}{e\bar{S}_f} \right). \quad (29)$$

Setzen wir (29) in die Formel (20) für den Ionisierungsanstieg μ ein und machen wir die naheliegende Annahme, daß der Ionisierungsaufwand im Plasma etwa gleich dem im Fallraum ist, so folgt aus der Bedingung (22) für das Spannungs-Minimum der Charakteristik an Stelle von (23) jetzt:

$$\left(\frac{eU}{\bar{W}_f} - \frac{U}{\bar{S}_f} + \frac{1-\kappa}{\kappa} \right) \frac{d(e\bar{S}_f)}{d\bar{X}} + \left(\frac{e\bar{S}_f}{\bar{W}_f} \right)^2 \frac{d\bar{W}_f}{d\bar{X}} = 0. \quad (30)$$

Die Differentiationen sind wieder bei konstantem U auszuführen.

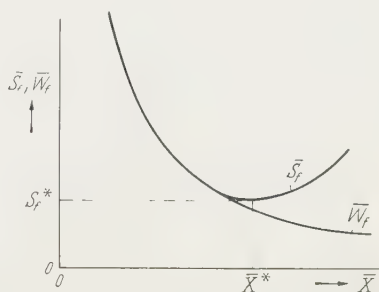


Fig. 9. Stoletow-Funktion \bar{S}_f und mittlerer Ionisierungsaufwand \bar{W}_f im Fallraum, schematisch

Im Grenzfall $\kappa=0$ folgt aus (30) das schon früher für $\delta=0$ gefundene Ergebnis $\bar{X} = \bar{X}^*$. Für $0 < \kappa \leq 1$ gibt es stets eine mittlere Feldstärke $\bar{X} < \bar{X}^*$, die (30) erfüllt. Man erkennt dies daraus, daß $d\bar{W}_f/d\bar{X}$ nach Fig. 9 stets negativ ist, während die erste Klammer in (30) stets positiv ist, da κ definitionsgemäß zwischen null und eins liegt und \bar{S}_f nach Fig. 9 nicht kleiner als \bar{W}_f sein kann. Der Unterschied zwischen $U_n/d_n = \bar{X}$ nach (30) und $(U_n/d_n)_{\delta=0} = \bar{X}^*$ ist um so geringer, je flacher \bar{W}_f in der Umgebung von X verläuft. Für quantitative Angaben müßten allerdings die Funktionen \bar{W}_f und \bar{S}_f genauer bekannt sein.

Wir stellen also fest: Für alle Werte von κ , einschließlich des Grenzfalles $\kappa=0$, $\delta=0$, in dem alle im Plasma erzeugten Ionen verlorengehen, und des Grenzfalles $\kappa=1$, in dem alle im Plasma erzeugten Ionen in den Fallraum abwandern, liefert (30) ein Spannungsminimum mit einer mittleren Fallraum-Feldstärke $U_n/d_n \gtrsim \bar{X}^*$. Es ist einleuchtend, daß bei Nutzbarmachung der kinetischen Energie der ins Plasma eintretenden Elektronen eine gegenüber \bar{X}^* erhöhte Feldstärke für die Ionenerzeugung günstiger wird.

Die Berücksichtigung des Plasmawirkungsgrades ergibt also, wie die Überlegungen zur Fallraum-Ionisierung in b), eine Korrektur der Daten des normalen Kathodenfalls in richtiger Tendenz.

8. Zur Penningschen negativen Charakteristik

Das scharfe Ansteigen des Stromes bei etwa $15 j_n$ in Fig. 8 gibt einen Hinweis für die Erklärung des 1931 von PENNING bei einer stark längsbehinderten He-Entladung beobachteten Phänomens einer *stabilen negativen Charakteristik*²⁵. Starke Längsbehinderung bedeutet $\delta \approx 0$.

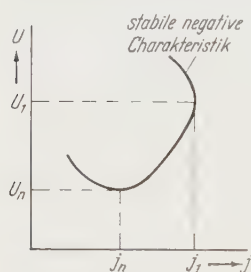


Fig. 10. Überkippen der Charakteristik $U(j)$

Das Umkippen der Charakteristik (Fig. 10) erfolgt bei einer mittleren Fallraum-Feldstärke, die groß ist gegenüber \bar{X}^* . Daher hängt die Fallraum-Ionisierung $\bar{\alpha}_f$ fast nur von der Brennspannung ab. Wir schreiben mit (13), (14) und (15) das Gleichungssystem des Fallraumes in der Form:

$$\gamma (e^{\bar{\alpha}_f d} - 1) = 1, \quad (31)$$

$$j \sim \frac{U^{\frac{3}{2}}}{d^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{\bar{\alpha}_f d}; \quad \bar{\alpha}_f = \bar{\alpha}_f(U). \quad (32)$$

Machen wir wieder die Annahme $\gamma = \text{konst.}$, so wird nach (32) die Charakteristik $U = U(j)$ negativ, wenn d stärker als mit $U^{\frac{2}{3}}$ anwächst. Da wegen $\gamma = \text{konst.}$ nach (31) auch $\bar{\alpha}_f d$ konstant sein muß, ist die Charakteristik also negativ, wenn $\bar{\alpha}_f$ stärker als mit $U^{-\frac{2}{3}}$ abfällt, was für

²⁵ PENNING, F.M.: Proc. Roy. Acad. Amst. **34**, 1305 (1931). — Phys. Z. **33**, 816 (1932).

große U sicher zutrifft (Fig. 5). Es muß dann eine Grenzstromdichte j_1 existieren, die sich durch keinerlei Spannungserhöhung überschreiten läßt. Bei weiterer Spannungserhöhung sinkt die Stromdichte wieder ab. Warum bei $\gamma = \text{konst.}$ und $\delta = 0$ die Stromdichte nicht beliebig groß werden kann, ist auch anschaulich einzusehen. Die Raumladungsgleichung erlaubt eine Stromvermehrung nur auf zwei Wegen: Durch Erhöhen der Brennspannung und durch Einschrumpfen des Fallraumes. Beide Wege führen aber bei hohen Feldstärken zu einer *Verminderung der Fallraum-Ionisierung*, die der Stationaritätsbedingung (31) widerspricht.

Die Tatsache, daß eine negative Charakteristik nur bei He beobachtet wurde, dürfte darin ihre Erklärung finden, daß Helium von allen Gasen die größte mittlere freie Weglänge für Ionisierung, also das kleinste $\bar{\alpha}_f$ zeigt; dies verlangt nach (31) große d und hat zur Folge, daß auch bei großen Brennspannungen die Fallraum-Feldstärke gering ist und damit die Energie der auf die Kathode auftreffenden Ionen nur zur „potentiellen“ Elektronen-Auslösung ausreicht, was einem konstanten γ entspricht. Das Überkippen der Charakteristik wurde vermutlich begünstigt durch die Penningsche Anordnung mit einem relativ großen Elektrodenabstand im Vergleich zum Durchmesser der Kathode, der zu einer seitlichen Wegdiffusion von Ladungsträgern führte. Diese Diffusionsverluste wirken sich wie eine weitere Verkleinerung von $\bar{\alpha}_f$ aus.

Die Längsstabilität dieser Charakteristik ergibt sich aus der Tatsache, daß nach Fig. 6 das Gebiet mit $\mu > 1$ links der Kurve liegt.

9. Ergebnis

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß im Bereich der stromschwachen Entladung — das ist vom Beginn der Plasmabildung bis etwa zum zehnfachen der beim normalen Kathodenfall auftretenden Stromdichte — der Verlauf der Charakteristik im wesentlichen aus den Ionisierungs-Bedingungen im Fallraum zu verstehen ist und daß UV-Quanten und positive Ionen aus dem negativen Glimmlicht in erster Näherung vernachlässigt werden können. Damit erweisen sich die Theorien von ROGOWSKI und v. ENGEL und STEENBECK im Bereich der stromschwachen Entladung als gute Näherungen. Die Vorstellungen von WEIZEL, SCHERZER und LITTLE und v. ENGEL sind in diesem Strombereich wenig brauchbar. Im Gegensatz zu älteren Theorien liefert die vorliegende Untersuchung einen Hinweis für das Phänomen der Penningschen stabilen negativen Charakteristik.

Die formelmäßige Erfassung der Ionisierung im Fallraum läßt erkennen, daß die Annahme eines konstanten Kathoden-Wirkungsgrades γ und eines vernachlässigbaren Plasma-Wirkungsgrades δ nicht auf die beobachtete Charakteristik der stromstarken Entladung führen kann.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Der Einfluß von Gitterfehlern auf die Übergangstemperaturen verschiedener Supraleiter

Von

GUNTHER VON MINNIGERODE

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Durch eine plastische Deformation der Metalle bei He-Temperaturen wird eine Vielzahl von Gitterstörungen erzeugt. Der Einfluß dieser eingefrorenen Gitterfehler auf die Übergangstemperatur der Supraleitung wird untersucht. Kaltverformung von Folien und getemperten Aufdampfschichten bewirkt bei einigen Supraleitern einen zum Teil beträchtlichen Anstieg der Übergangstemperatur (einige $\frac{1}{10}^{\circ}$ K), im Fall des Quecksilbers wird jedoch eine Erniedrigung der Übergangstemperatur beobachtet. Diese Messungen werden mit den bekannten Versuchen der Kondensation der Metalle bei He-Temperaturen verglichen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt, daß auch in abschreckend kondensierten Metallschichten im wesentlichen die physikalischen Gitterfehler für die Veränderungen der Supraleitfähigkeit verantwortlich sind.

§ 1. Einleitung

Die Übergangstemperatur* zur Supraleitung kann bei reinen Metallen im allgemeinen nur wenig beeinflußt werden. So zeigt polykristallines und einkristallines Material fast denselben Sprungpunkt, selbst plastische Verformung des Metalles bei Zimmertemperatur und die Kondensation des Metалldampfes auf eine warme Unterlage vermögen die Übergangstemperaturen nicht wesentlich zu verändern. Dagegen zeigen abschreckend kondensierte Metallschichten ganz andere Übergangstemperaturen als das kompakte Material. Hierbei wird das Metall in einer dünnen Schicht auf eine Unterlage aufgedampft, die bis zu He-Temperaturen abgekühlt ist. Das Verhalten solcher abschreckend kondensierter Metallschichten wurde von HILSCH u. Mitarb.¹ in einer Reihe von Arbeiten ausführlich untersucht, die veränderte Übergangstemperatur zur Supraleitung wird mit dem hohen Gehalt der eingefrorenen Gitterfehler erklärt.

* Als Übergangstemperatur oder Sprungpunkt wird die Temperatur bezeichnet, bei der $R/R_n = 1/2$ ist, R_n = Restwiderstand der Probe vor Eintritt der Supraleitung.

¹ Zusammenfassung von HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. Suppl. 7, 480 (1958).

Auch in den hier vorgelegten Versuchen soll der Einfluß untersucht werden, den die bei sehr tiefen Temperaturen eingefrorenen Gitterfehler auf die Übergangstemperatur der Supraleitung ausüben. Die Gitterfehler werden durch plastische Deformation des Metalles bei sehr tiefen Temperaturen im kompakten aus dem Schmelzfluß erstarrten Material erzeugt. Man kann hierbei von chemisch sehr reinen Versuchsproben ausgehen und so mit Sicherheit den Einfluß physikalischer Gitterfehler von der Wirkung von Fremdatomen trennen².

Die mit der plastischen Deformation bei He-Temperaturen* beobachteten Verschiebungen der Übergangstemperaturen werden mit den Ergebnissen an abschreckend kondensierten Metallschichten verglichen. Hierfür werden die Versuche der abschreckenden Kondensation mit den Metallen gleicher Reinheit und Herkunft wiederholt. Die Auswahl der untersuchten Supraleiter ist dadurch gegeben, daß die Übergangstemperaturen zur Supraleitung mit der verwandten Apparatur zugänglich sind, und daß außerdem die Supraleiter als chemisch sehr reine Metalle erhältlich sind**.

§ 2. Zur Versuchsanordnung

Über Einzelheiten der Versuchsanordnung ist schon in früheren Arbeiten berichtet worden^{3,4}, es soll deshalb hier nur das Wesentliche kurz wiederholt werden.

Zunächst werden aus chemisch sehr reinen Metallproben Folien von etwa 10 μ Dicke und 1 mm Breite hergestellt. In einer Länge von 12 mm werden die Folien mit getrennten Strom- und Spannungselektroden aus Platin auf eine Unterlage aus kristallinem Quarz gepreßt. Bei tiefen Temperaturen kann man diese Streifen unter Druck mit einer Stahlkugel bewalzen und dabei plastisch deformieren. Die Walzeinrichtung besteht aus einem um eine Achse beweglichen Segment, das eine Stahlkugel von 3 mm \varnothing unter einer Federkraft von 3 kp quer über den Folienstreifen rollt. Durch einen kleinen Vortrieb der Walzkugel wird so nacheinander die Supraleiterfolie kaltbearbeitet. Fig. 1 zeigt in einer stark vergrößerten Aufnahme den bei 4,2° K bearbeiteten Teil einer Indiumfolie. Wegen der kleinen Auflagefläche der Walzkugel (eine einzelne Walzspur ist etwa 0,2 mm breit) entspricht die Walzkraft von 3 kp einem Druck von etwa 10^4 kp/cm². Auf 1 mm Folienlänge entfallen 50 bis 70 Walzspuren, der Vortrieb der Walzkugel ist also kleiner

* Im folgenden auch kurz als Kaltbearbeitung oder Kaltverformung bezeichnet.

** Über einige Ergebnisse dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung Essen 1958 berichtet.

² CHOTKEVITSCH, W. J., u. W. R. GOLIK: J. exp. theor. Phys. USSR. **20**, 427 (1950).

³ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).

⁴ BUCKEL, W., R. HILSCH u. G. v. MINNIGERODE: Acta phys. Hung. **8**, 5 (1957).

als $\frac{1}{10}$ der Breite einer einzelnen Walzspur. Man kann deutlich erkennen, daß so alles Material nacheinander plastisch deformiert wird. In dem hier gezeigten Beispiel wird der Rand der sehr weichen Folie teilweise zerstört. Eine solche Änderung des Geometriefaktors muß bei der Widerstandsmessung berücksichtigt werden, hat aber keinen Einfluß auf die Übergangstemperatur.

Diese Vorrichtung wird in einen He-Meßkryostaten eingebaut, in dem das Helium nach der Methode der einmaligen adiabatischen Expansion verflüssigt wird. Alle Temperaturen aus dem Bereich 1,3 bis

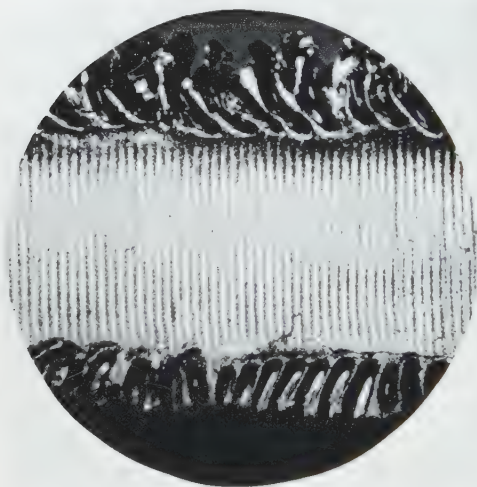


Fig. 1. Vergrößerte Aufnahme einer kaltverformten Indiumfolie. Maßstab 1:33. Die Folie ist bei $4,2^{\circ}\text{K}$ mit einer Stahlkugel von 3 mm \varnothing und unter einer Walzkraft von 3 kp bewalzt worden. Das Bild zeigt einen Vorschub der Walzkugel von 0,0185 mm pro Walzspur, eine einzelne Walzspur ist etwa 0,2 mm breit

350°K können eingestellt werden. Die Anordnung befindet sich im Vakuum und wird durch Schutzschilde auf der Temperatur des flüssigen H_2 bzw. O_2 gegen Wärmestrahlung abgeschirmt. Über Nylonfäden und eine vakuumdicht durchgeführte Achse kann die oben beschriebene Walzvorrichtung von außen bedient werden. Zur Temperaturmessung wird oberhalb 90°K ein Thermoelement, unterhalb ein Thermoresistor benutzt. Unter $4,2^{\circ}\text{K}$ wird zusätzlich der Dampfdruck des Heliumbades bestimmt.

Sollen auch Aufdampfschichten mit dieser Anordnung untersucht werden, so werden sie in der Kälteapparatur selbst erzeugt. In einem seitlichen Ansatz wird das Metall aus einem schleifenförmig gebogenen Wolframband abgedampft und auf der kristallinen Quarzplatte kondensiert. Eine Blende dicht vor dem Auffänger gibt der Schicht die gewünschte Form. Als Strom- und Spannungselektroden werden Goldstreifen vor dem Versuch auf die gründlich gereinigte Quarzplatte aufgedampft. Bei der Erzeugung von Aufdampfschichten wird besonders auf gutes Vakuum geachtet, während des Aufdampfens ist es auch an den warmen Stellen der Apparatur besser als 10^{-6} Torr.

Der elektrische Widerstand der Folien und Schichten wird in Längsrichtung aus Strom-Spannungsmessungen bestimmt. In den folgenden

Versuchen beträgt der Meßstrom maximal 10 mA bei Widerständen von etwa $10^{-4} \Omega$. Die abgeladene Leistung von 10^{-8} W ist hinreichend klein, um die Temperaturmessung nicht zu stören. Außerdem wird wiederholt nachgeprüft, daß die Übergangskurven nicht von der Stromstärke beeinflusst werden. Die Spannung von etwa 10^{-6} V wird mit einem Siemens-Supergalvanometer gemessen.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse bei Kaltverformungsversuchen an Folien

Für die Metalle Tl, Sn, Nb, In, Pb und Hg werden die Ergebnisse in den Fig. 2a und b gezeigt. Die verschiedenen Supraleiter sind in der genannten Reihenfolge untereinander angeordnet. Die Art der Auftragung und die Versuchsführung sind so ähnlich, daß sie nur am Beispiel des Thalliums erklärt werden sollen. Im rechten obersten Teilbild ist aufgetragen der elektrische Widerstand der Tl-Folie über der Temperatur. Beim Abkühlen der Folie beobachtet man den bekannten linearen Widerstandsabfall, der in der gestrichelten Kurve dargestellt ist. Die zugehörige Übergangskurve zur Supraleitung ist im mittleren Teilbild in einem stark vergrößerten Maßstab herausgezeichnet. Nun wird bei der Temperatur des flüssigen Heliums ein Teil der Folienlänge bewalzt, so daß ein bearbeiteter und ein unbearbeiteter Teil der Folie hintereinander geschaltet sind. Die Kaltverformung führt zu einem erheblichen Anstieg im Restwiderstand und, was das Wesentliche des Versuches ist, zu einer erhöhten Übergangstemperatur des kaltbearbeiteten Folienteiles. Es entsteht so eine treppenförmige Übergangskurve (ausgezogene Kurve). Der Abstand der Stufen auf der Temperaturachse liefert die Verschiebung der Übergangstemperatur mit der Kaltverformung. Obwohl in diesem Beispiel nur 10% der Schichtlänge bearbeitet worden sind, ist der Restwiderstand um das 100fache angestiegen. Um die Übergangskurven vor und nach der Kaltbearbeitung überhaupt vergleichen zu können, sind sie im linken Teilbild der Figur noch einmal im normierten Widerstandsmaßstab dargestellt; R_n ist der Restwiderstand vor Eintritt der Supraleitung, dort ist $R/R_n = 1$. Durch Tempern auf Zimmertemperatur (ausgezogene Kurve im rechten Teilbild) erreicht man in den meisten Fällen den alten Ausgangswiderstand. Bei erneutem Abkühlen sind die Erhöhungen im Restwiderstand und die Veränderungen im Supraleitverhalten verschwunden. Wird jedoch wie beim Thallium der Geometriefaktor bei der Verformung verändert (etwa durch Risse in der Folie), so erreicht man einen höheren Widerstandswert bei Zimmertemperatur. Aus dem Verhältnis der Widerstandswerte bei Zimmertemperatur kann man bestimmen, welcher Anteil der Restwiderstandserhöhung durch die Beschädigung der Folie bedingt ist.

Erneutes Abkühlen bestätigt, daß dieser Anteil nur klein ist und man jetzt wieder die alte Übergangskurve durchläuft.

Die Übergangstemperatur der Tl-Folie wird durch Kaltverformung um $0,28^\circ\text{K}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Dieser Effekt nimmt in der angegebenen Reihenfolge der Supraleiter systematisch ab. Beim

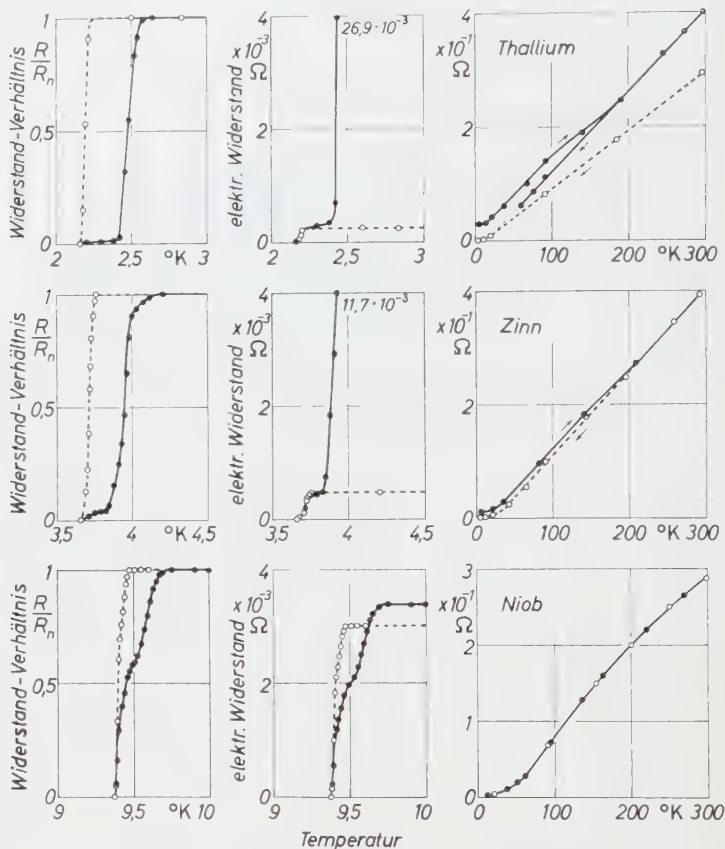


Fig. 2a. Elektrischer Widerstand und Supraleitverhalten von Tl-, Sn- und Nb-Folien vor und nach der Kaltverformung bei He-Temperaturen. Gestrichelte Kurven ($-\circ--\circ-$): Widerstandsverlauf und Übergangskurven zur Supraleitung der unbearbeiteten Folien. Ausgezogene Kurven ($-\bullet--\bullet-$): Widerstandsverhalten und veränderte Übergangskurven nach Kaltbearbeitung eines Folienteiles

Indium beträgt er nur noch $0,14^\circ\text{K}$, und am Blei vermag die Kaltverformung die Übergangskurve überhaupt nicht zu verändern. Als letztes Metall in der Reihe ist das Quecksilber aufgeführt. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Supraleitern zeigt das Quecksilber eine deutliche Erniedrigung der Übergangstemperatur mit der Kaltbearbeitung. Beim Quecksilber wird der unbearbeitete Schichtteil zuerst supraleitend; der bearbeitete Schichtteil ist noch völlig normalleitend,

und erst bei weiterem Abkühlen um $0,21^\circ \text{ K}$ wird auch dieser Teil supraleitend. Da das Quecksilber im Vakuum oberhalb 150° K bereits abzukochen beginnt, konnte für diesen Versuch keine Folie präpariert werden. Die Schicht wurde vielmehr bei 90° K kondensiert (Abdampfen

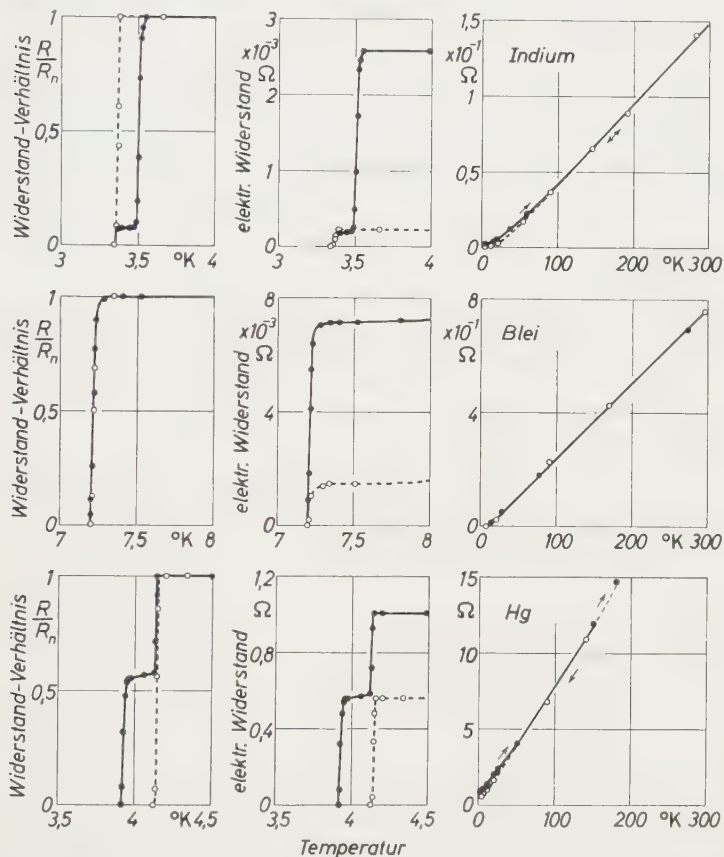


Fig. 2b. Elektrischer Widerstand und Supraleitverhalten von In- und Pb-Folien und einer Hg-Schicht vor und nach der Kaltverformung bei He-Temperaturen. Gestrichelte Kurven (—○—○—): Widerstandsverlauf und Übergangskurven zur Supraleitung der unbearbeiteten Folien und Schicht. Ausgezogene Kurven (—●—●—): Widerstandsverhalten und veränderte Übergangskurven nach Kaltbearbeitung eines Folien- bzw. Schichtteiles

des Quecksilbers aus Goldamalgam) und anschließend bei 150° K getempert. Wegen der kleinen charakteristischen Temperatur von 35 bis 70° K ist eine Quecksilberschicht bei 150° K gut ausgetempert⁵. Der ganzen Art der Versuchsführung und Problemstellung nach gehört jedoch dieser Versuch zu den Kaltverformungsversuchen an Folien, er ist deshalb hier mit aufgeführt. Auch ist das abweichende Verhalten des

⁵ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

Quecksilbers mit der Kaltverformung nicht etwa aus der Verwendung der Aufdampfschicht zu erklären, das soll im nächsten Paragraphen mit gezeigt werden.

Die zahlenmäßige Auswertung dieser Versuche ist in Tabelle 1 aufgenommen. Neben dem Gittertyp und der Brinell-Härte sind dort

Tabelle 1. *Kaltbearbeitungsversuche an Folien*

Auswertung der in Fig. 2 gezeigten Versuche. Die in Spalte e angeführten Literaturwerte des Gittertyps und der Brinell-Härte bei Zimmertemperatur sollen zeigen, daß bei den untersuchten Supraleitern kein einfacher Zusammenhang der gefundenen Veränderungen in den Übergangstemperaturen mit diesen Eigenschaften besteht.

Folie des Supraleiters		a		b		c		d		e	
Metall	Reinheitsangabe und Herkunft	unbearbeitet		kaltbearbeitet		R_N^*/R_N	T_s^* [°K]			Brinell-Härte [kp/mm ²] und Gittertyp	
		R_N/R_{273}	T_s [°K]								
Tl	spektr. rein JOHNSON u. MATTHEY	$8,5 \cdot 10^{-4}$	2,2	260	2,48					3 hex. dicht	
Sn	>99,996% spektr. rein JOHNSON u. MATTHEY	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,715	85	3,95					4 tetrag. raumz.	
In	99,99% WACHENDORF	$1,74 \cdot 10^{-3}$	3,366	26	3,51					1 tetrag. flächenz.	
Nb	spektr. rein FANSTEEL	$1,12 \cdot 10^{-2}$	9,4	1,2	9,6					250 kub. raumz.	
Pb	>99,995% spektr. rein JOHNSON u. MATTHEY	$2,08 \cdot 10^{-3}$	7,21	37	7,21					3 kub. flächenz.	
Hg	reinst Merk (Aufdampfschicht)	$(2,68 \cdot 10^{-2})$	4,145	4,6	3,93					rhomboedrisch	
Al	99,99% WACHENDORF	$7,0 \cdot 10^{-3}$	(1,2)	15	<1,3					16 kub. flächenz.	

auch Herkunft und Reinheitsangaben der untersuchten Metalle vermerkt. Die Werte in den Spalten a und b charakterisieren die Proben. Die relative Größe des Restwiderstandes (bezogen auf den Widerstandswert bei 273° K) gilt für die Folien und darf nicht mit den sonst bekannten Werten an Einkristallen verwechselt werden. T_s ist die Übergangstemperatur der unbearbeiteten Folie. Spalte c und d beziehen sich auf den kaltbearbeiteten Teil der Folie. Die Erhöhung des Restwiderstandes mit der Kaltverformung ist bereits auf die Länge des bearbeiteten Folienstreifens umgerechnet, wobei eine eventuelle Änderung im Geometriefaktor schon berücksichtigt ist. T_s^* ist die Übergangstemperatur des kaltbearbeiteten Folienteiles.

Neben den eben behandelten Metallen werden auch noch Folien von Aluminium, Gallium und Tantal untersucht. Der kaltverformte Teil

einer Al-Folie wird bis $1,3^\circ\text{K}$ nicht supraleitend, tiefere Temperaturen können mit der hier verwandten Apparatur nicht erzeugt werden. Der durch die Kaltbearbeitung zusätzlich erzeugte Restwiderstand und dessen Tempverlauf zeigen in Fig. 3, daß auch in einer Aluminiumfolie viele Gitterfehler mit der Kaltverformung eingefroren werden, dennoch ist die Verschiebung der Übergangstemperatur kleiner als $1/10^\circ\text{K}$. Dieses Ergebnis ist um so überraschender, da die Übergangstemperatur des Aluminiums bei der abschreckenden Kondensation besonders stark beeinflußt wird.

Plastische Deformation einer Galfolie bei He-Temperaturen führt zu einem Ergebnis, das wir schon an getemperten Aufdampfschichten von Gallium ausführlich untersucht haben⁴.

Die Übergangstemperatur des Galliums von $1,1^\circ\text{K}$ wird durch Kaltverformung um $0,9^\circ\text{K}$ zu höheren Temperaturen verschoben, einzelne Bereiche ($R/R_n = 0,9$) werden sogar schon bei $2,9^\circ\text{K}$ supraleitend. Eine

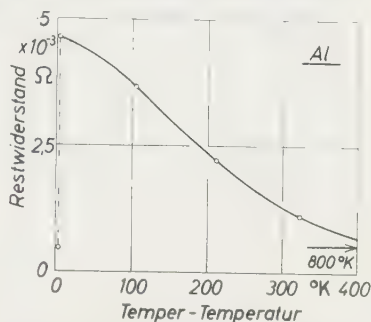


Fig. 3. Tempverhalten kaltverformter Supraleiterfolien. Beispiel Al: Abbau des durch die Kaltbearbeitung zusätzlich erzeugten Restwiderstandes in Abhängigkeit von der Temperatur

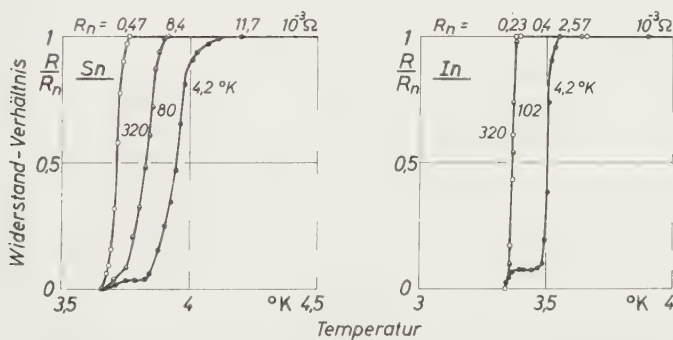


Fig. 4. Tempverhalten kaltverformter Supraleiterfolien. Beispiel Sn und In: Veränderungen der Übergangskurven zur Supraleitung; Parameter ist die höchste Temperatur der Folie nach der Verformung eines Folienteiles bei $4,2^\circ\text{K}$

vorläufige Messung am Tantal* zeigt, daß die Übergangstemperatur für dieses Metall durch Kaltbearbeitung nur unwesentlich geändert wird. Dagegen erweist sich das Tantal als sehr empfindlich gegen geringe chemische Verunreinigungen, die zu einem sehr hohen Restwiderstand und einer tieferen Übergangstemperatur führen.

* Eine Probe sehr reinen Tantals ($T_s = 4,46^\circ\text{K}$, $R/R_{293} = 4,5 \cdot 10^{-3}$) wurde uns hierfür von Herrn Dr. J.I. BUDNICK, IBM Research Center, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

An zwei Beispielen wollen wir nun noch kurz auf das Tempverhalten der kaltbearbeiteten Folien eingehen. In Fig. 4 werden die Übergangskurven für Zinn und Indium gezeigt. Mit „4,2° K“ sind die treppenförmigen Übergangskurven bezeichnet, wie sie direkt nach der Kaltbearbeitung eines Folienteiles gemessen werden. Beim Indium (rechtes Teilbild) genügt bereits ein Erwärmen der Folie auf 102° K, um die Gitterstörungen auszuschneiden, die für die Erhöhung der Übergangstemperatur verantwortlich sind. Durch weiteres Tempern auf 320° K wird nur noch der Restwiderstand etwas verkleinert. Die Ausscheidung der Gitterstörungen geschieht aber keineswegs plötzlich bei einer bestimmten Temperatur, vielmehr kann man durch erneutes Abkühlen jederzeit den Vorgang unterbrechen. So zeigt das linke Teilbild eine Übergangskurve für das Zinn, wie sie nach Erwärmen auf 80° K und erneutem Abkühlen auf He-Temperaturen gemessen wird. Auch hier sind nach Erwärmen auf Zimmertemperatur alle Veränderungen der Übergangskurve wieder verschwunden.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse bei der abschreckenden Kondensation und Kaltbearbeitung von Aufdampfschichten

Für einen Vergleich der erreichten Veränderungen der Übergangstemperaturen bei der Kaltbearbeitung und bei der abschreckenden Kondensation der Metalle erscheint es vorteilhaft, diese Versuche noch einmal mit den Metallen gleicher Reinheit und Herkunft wie in Tabelle 1 zu wiederholen. Hierfür wird das Metall in einer dünnen Schicht auf die bis zu He-Temperaturen abgekühlte kristalline Quarzplatte aufgedampft, und unmittelbar danach wird die Übergangskurve ausgemessen. In Tabelle 2 sind die Übergangstemperaturen nach abschreckender Kondensation und nach dem Tempern der Schichten wiedergegeben, für weitere Einzelheiten möchten wir auf die früheren Arbeiten verweisen¹. Die in Tabelle 2, Zeile a) angegebenen Werte für die Übergangstemperaturen nach abschreckender Kondensation stimmen mit den früheren Beobachtungen mit Ausnahme des Thalliums gut überein (Abweichungen kleiner als $\frac{1}{10}^{\circ}$ K). An abschreckend kondensierten Tl-Schichten finden wir eine Übergangstemperatur von 2,87° K, dieser Wert stimmt gut mit den von ZAVARITSKII⁶ berichteten 2,9° K überein und ist 0,25° K größer als der von BUCKEL und HILSCH⁵ genannte. Anschließend werden die Schichten auf die in Tabelle 2, Zeile b) genannten Temperaturen erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf He-Temperaturen findet man die Übergangstemperaturen der Zeile b) in Tabelle 2. Diese Werte sind zwar noch immer etwas verschieden von den Werten für das kompakte Material (Tabelle 1, Spalte b), aber die

⁶ ZAVARITSKII, N. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **82**, 229 (1952).

Tabelle 2. *Abschreckende Kondensation und Kaltbearbeitungsversuche an Aufdampfschichten*

Übergangstemperaturen zur Supraleitung der Aufdampfschichten: a) Nach Kondensation des Metalles auf eine bis zu 4,2° K abgekühlte Unterlage, b) nach dem Tempern dieser Schicht, c) nach Kaltbearbeitung der getemperten Aufdampfschicht. Metalle gleicher Reinheit und Herkunft wie in Tabelle 1.

Aufdampfschicht des Supraleiters	Metall					
	Tl	Sn	In	Pb	Hg	Al
	Übergangstemperatur T_s [°K]					
a) Abschreckend kondensiert	2,87	4,7	4,22	7,2	4,0	2,58
b) Getempert (Temper-Temperatur in K) . .	2,27 (293)	3,87 (345)	3,5 (323)	7,2 (300)	4,145 (157)	1,6 (330)
c) Getempert und kaltbearbeitet	2,7	4,2	3,78	7,2	3,93	1,6

starken Veränderungen auf Grund der abschreckenden Kondensation sind verschwunden. Die so gefundene Größe ΔT_s (Differenz der Übergangstemperaturen im abschreckend kondensierten und dem getemperten Zustand der Schicht) soll im folgenden als das Ergebnis der abschreckenden Kondensation bezeichnet werden.

Mit der in § 2 beschriebenen Anordnung können auch Aufdampfschichten bei He-Temperaturen bewalzt werden. Im Beispiel des Quecksilbers haben wir hiervon schon Gebrauch gemacht, und es ist deshalb notwendig nachzuprüfen, ob eine Kaltverformung von getemperten Aufdampfschichten andere Ergebnisse liefert als die in § 3 an Folien gefundenen. Es zeigt sich, daß dies qualitativ nicht der Fall ist. Wohl aber erweist sich eine Kaltverformung unter den gleichen äußeren Bedingungen an Aufdampfschichten wirksamer als an Folien. Die Übergangstemperaturen der kaltbearbeiteten Schichtteile findet man in Zeile c) der Tabelle 2. Die Verschiebungen der Übergangstemperaturen mit der Kaltverformung der Aufdampfschichten errechnen sich also aus den Differenzen der Zeilen c) und b) der Tabelle 2*.

§ 5. Vergleich und Deutung der Meßergebnisse

Mit der plastischen Deformation bei He-Temperaturen wird eine Vielzahl von Gitterstörungen erzeugt und eingefroren. Gleichzeitig wird für einige Supraleiter eine beträchtliche Erhöhung der Übergangstemperatur gefunden, im Fall des Quecksilbers jedoch eine Erniedrigung. Es liegt daher nahe, die Verschiebungen der Übergangstemperaturen mit dem Einfluß der eingefrorenen physikalischen Gitterfehler

* In einem anderen Zusammenhang zeigt Fig. 6 die Übergangskurven einiger Aufdampfschichten im abschreckend kondensierten und getemperten Zustand vor und nach Kaltbearbeitung eines Schichtteiles.

zu deuten^{2,3,5}. Die beträchtlichen Veränderungen der Supraleitfähigkeit mit der abschreckenden Kondensation erklären sich aus einer noch größeren Störkonzentration in diesen Schichten. Ein Vergleich der Ergebnisse der plastischen Deformation und der Kondensation bei He-Temperaturen soll dies für die Mehrzahl der untersuchten Supraleiter bestätigen.

Eine graphische Darstellung in Fig. 5 gibt uns eine Übersicht über die Meßergebnisse der §§ 3 und 4. In dieser Darstellung ist die Länge

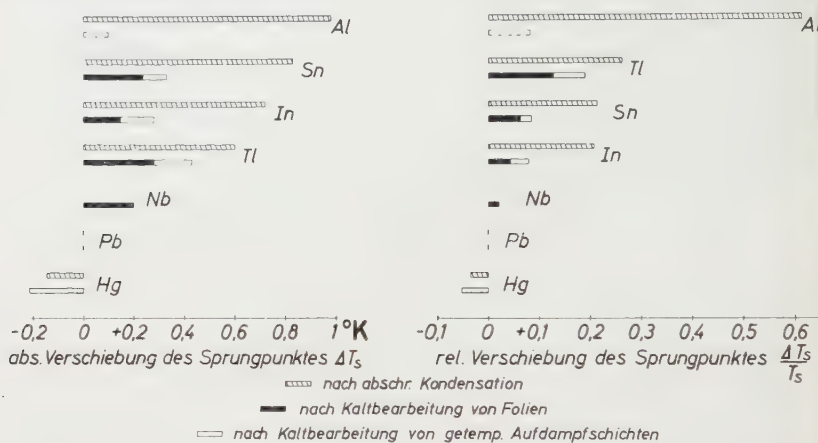


Fig. 5. Graphische Darstellung der Meßergebnisse. Übersicht über die gefundenen Verschiebungen der Übergangstemperatur, die Länge der Balken ist ein Maß für die Verschiebung des Sprungpunktes

der Balken ein Maß für die erreichten Verschiebungen der Übergangstemperaturen. Links ist die Verschiebung des Sprungpunktes im absoluten Maßstab (ΔT_s in $^{\circ}\text{K}$) und rechts das Verhältnis $\Delta T_s/T_s$ aufgetragen. Für verschiedene Supraleiter ist so in den schraffierten Balken der Einfluß der abschreckenden Kondensation und in den dick ausgezogenen Balken der Einfluß der Kaltbearbeitung von Folien auf die Übergangstemperatur dargestellt. Die Sprungpunktverschiebung durch eine Kaltverformung von getemperten Aufdampfschichten ist in den nur umrandeten Balken eingezeichnet.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß abschreckende Kondensation und Kaltbearbeitung die Übergangskurven in gleicher Richtung verschieben. So wird für die Mehrzahl der Metalle eine Erhöhung der Übergangstemperatur gefunden, am Blei vermag weder Kaltbearbeitung noch abschreckende Kondensation den Sprungpunkt zu verändern, und das Quecksilber zeigt in beiden Fällen eine Erniedrigung der Übergangstemperatur. Im relativen Maßstab bleibt mit Ausnahme des Aluminiums sogar die Reihenfolge der Metalle nach der Größe der Effekte erhalten:

Tl, Sn, In, Pb und Hg. Außerdem gilt einheitlich, daß die Kaltbearbeitung von getemperten Aufdampfschichten wirksamer ist als die Kaltbearbeitung von Folien*. Nach abschreckender Kondensation des Metalles beobachtet man (mit Ausnahme des Hg) eine noch größere Verschiebung des Sprungpunktes.

Aber nicht immer stimmen die Ergebnisse der Kaltbearbeitung und der abschreckenden Kondensation so gut überein. Ausgesprochene Gettemetalle wie das Niob oder auch das Aluminium sind bei der abschreckenden Kondensation gegen Restgase besonders empfindlich. So zeigt das Aluminium bei der abschreckenden Kondensation den größten Effekt, bei der Kaltbearbeitung bleibt die Sprungpunktverschiebung jedoch unter $1/10^\circ$ K. Für dieses Verhalten gibt es eine zwanglose Erklärung. Auch in einer abschreckend kondensierten Al-Schicht sind die Gitterfehler für die Erhöhung der Übergangstemperatur verantwortlich, um aber eine so große Zahl von Gitterfehlern einfrieren zu können, ist der Einfluß von gleichzeitig kondensierten Restgasen notwendig. Diese Erklärung wird durch folgende Beobachtung gestützt: Verdampft man das Aluminium aus einem Tantalband, das zuvor nur schwach ausgeglüht worden ist und deshalb noch reichlich Gase gelöst enthält, so findet man noch weit höhere Sprungtemperaturen.

Beim Niob hat die Gettereigenschaft die gegenteilige Wirkung. Schon von dem kompakten Material ist bekannt, daß geringe chemische Verunreinigungen den Sprungpunkt des Niobs erniedrigen können. Dies führt dazu, daß Niobaufdampfschichten gar nicht oder nur mit starker Schichtdickenabhängigkeit supraleitend werden^{7,8}. Bei Beginn des Aufdampfens werden die letzten Restgase begierig vom Niob aufgenommen, die die Supraleitung zerstören. Mit wachsender Schichtdicke werden die Schichten sauberer und damit auch supraleitend. Dagegen ergibt Kaltverformung einer Nb-Folie eine deutliche Erhöhung der Übergangstemperatur um $2/10^\circ$ K.

Bei den anderen untersuchten Metallen sind solche unbestimmten Einflüsse nicht der Grund für die Größe des bei der abschreckenden Kondensation beobachteten Effektes. Kaltbearbeitungsversuche an getemperten Proben zeigen schon, daß die Richtung und ein Teil des Effektes sicher nicht von solchen Einflüssen abhängen. Im folgenden wollen wir außerdem von einem Versuch berichten, der Aussagen macht über die höhere Konzentration an eingefrorenen Gitterstörungen in abschreckend kondensierten Schichten. Mit der plastischen Deformation

* Ältere Versuche deuten darauf hin, daß das erstmalige Glattwalzen der körnigen Schicht eine größere Beanspruchung bedeutet und damit den größeren Effekt liefert.

⁷ CHUCHAREWA, J., u. A. SHALNIKOV: C. R. Acad. Sci. USSR. **99**, 735 (1954).

⁸ BARTH, N.: Nicht veröffentlicht.

bei tiefen Temperaturen werden gleichzeitig Gitterstörungen erzeugt und durch die geschaffene Beweglichkeit während der Verformung andere Gitterfehler ausgeschieden. Die sich so einstellende Sättigungskonzentration ist sicher kleiner als bei der abschreckenden Kondensation und erklärt die kleinere Sprungpunktverschiebung. Zu demselben Gleichgewichtswert an Störungen und damit zu derselben Übergangstemperatur sollte man bei der Kaltbearbeitung auch kommen, wenn man

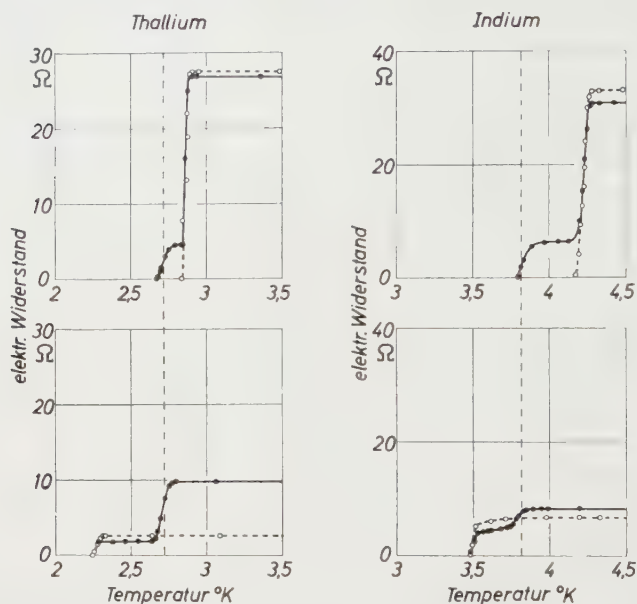


Fig. 6a. Kaltbearbeitungsversuche an Aufdampfschichten, Vergleich der Ergebnisse an abschreckend kondensierten und getemperten Schichten. Beispiel Tl und In: Die Lage des Sprungpunktes ist durch eine Sättigungskonzentration an Gitterstörungen bedingt, die sich bei der Kaltverformung einstellt unabhängig von dem Ausgangszustand

von einer sehr stark gestörten Probe, etwa einer abschreckend kondensierten Metallschicht, ausgeht. Voraussetzung hierfür ist, daß die physikalischen Gitterfehler in der abschreckend kondensierten Schicht nicht durch Fremdatome stabilisiert sind.

Für die Metalle Thallium und Indium ist dieser Versuch in Fig. 6a dargestellt. In den oberen Teilbildern findet man die Übergangskurve gestrichelt eingezeichnet, wie sie direkt nach der Kondensation bei 4,2° K gemessen wird. Durch eine anschließende Kaltbearbeitung werden Gitterfehler ausgeschieden und der hohe Restwiderstand verkleinert, zugleich wird die Übergangstemperatur des bearbeiteten Schichtteiles zu tieferen Temperaturen verschoben (ausgezogene Meßkurve). Auf denselben Wert aber wird die Übergangstemperatur

angehoben, wenn man nach dem Tempern einen anderen Teil derselben Schicht kaltverformt (untere Teilbilder der Fig. 6a). Für diese Metalle ist deutlich gezeigt, daß die Lage des Sprungpunktes auch bei der abschreckenden Kondensation nur durch den Gehalt an physikalischen Gitterstörungen bedingt ist, und daß sich die Übergangstemperatur in einem ganzen Intervall mit dem veränderten Gehalt an Störungen verschieben läßt.

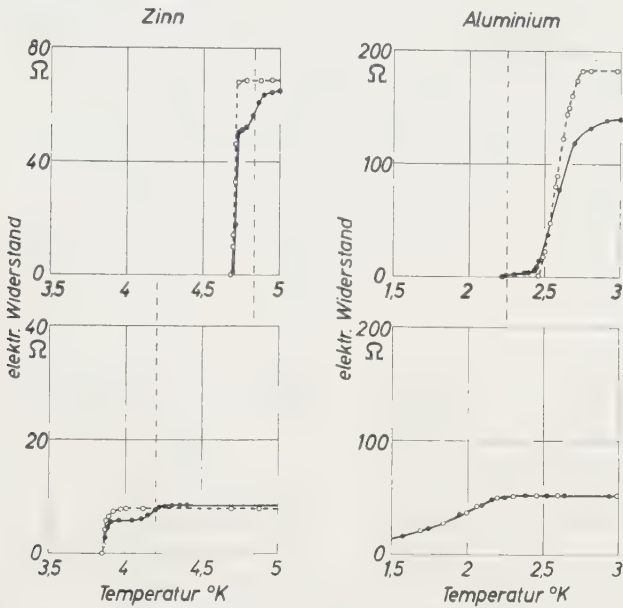


Fig. 6b. Kaltbearbeitungsversuche an Aufdampfschichten, Vergleich der Ergebnisse an abschreckend kondensierten und getemperten Schichten. *Beispiel Sn und Al:* Kaltbearbeitung einer abschreckend kondensierten Schicht (obere Teilbilder) bringt nicht die erwartete Erniedrigung der Übergangstemperatur. Beim Sn zeigen sich sogar Bereiche mit einem noch höheren Sprungpunkt; in einer abschreckend kondensierten Al-Schicht sind die Gitterstörungen weitgehend stabilisiert

Nicht für alle Metalle hat der entsprechende Versuch ein so klares Ergebnis, das zeigt Fig. 6b. In einer abschreckend kondensierten Al-Schicht werden mit der Kaltbearbeitung nur wenige Gitterfehler ausgeschieden, daran erkennt man deutlich die oben besprochene teilweise Stabilisierung der Gitterstörungen. Obwohl etwa die Hälfte der abschreckend kondensierten Schicht bewalzt worden ist, zeigt sich nur ein kleiner Fuß am Ende der Übergangskurve. Die erwartete Erniedrigung der Übergangstemperatur des bewalzten Schichtteiles auf etwa $1,5^{\circ}\text{K}$ wird nicht beachtet. Selbst nach Tempern auf Zimmertemperatur werden noch einzelne Bereiche der Schicht bei 2°K supraleitend. Auch bei einer abschreckend kondensierten Sn-Schicht (linkes Teilbild der Fig. 6b) wird durch Kaltbearbeitung der hohe Restwiderstand verkleinert,

gleichzeitig aber wird eine noch höhere Übergangstemperatur gefunden. Diese überraschende Beobachtung hat vorläufig noch keine Erklärung.

Die Übereinstimmung in den Ergebnissen der abschreckenden Kondensation und der Kaltbearbeitung erscheint uns im Fall des Quecksilbers besonders wichtig, wir wollen deshalb auf dieses Metall noch einmal näher eingehen. In Fig. 7a—c sind in der schon bekannten Auftragung verschiedene Übergangskurven für das Quecksilber dargestellt; wie in den anderen Figuren bedeuten die offenen Kreise Meßpunkte vor und die ausgefüllten Kreise Meßpunkte nach Kaltbearbeitung eines Schichtteiles. Der Einfluß der abschreckenden Kondensation auf die

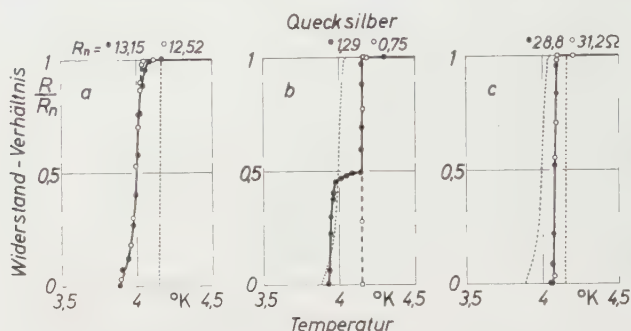


Fig. 7a—c. Einfluß von abschreckender Kondensation und Kaltbearbeitung auf die Supraleitfähigkeit von Hg-Filmen. Übergangskurven vor (—○—○—) und nach (—●—●—) Kaltbearbeitung eines Teiles einer Hg-Schicht a) im abschreckend kondensierten Zustand, b) im getemperten Zustand und c) in einem unter Zusatz von etwa 10 Mol-% Zn abschreckend kondensierten Zustand. Die Übergangskurven der abschreckend kondensierten und der getemperten Schicht sind zum Vergleich punktiert (.....) eingezeichnet

Supraleitung des Quecksilbers wird in Fig. 7a gezeigt. Die Übergangskurve ist deutlich zu tieferen Temperaturen verschoben. Ihre Lage und Form wird durch eine zusätzliche Kaltbearbeitung praktisch nicht geändert, der leichte Anstieg im Restwiderstand erklärt sich aus einer teilweisen Zerstörung der Schicht während der Bearbeitung. Nach dem Tempern wird der Hg-Film bei $4,145^{\circ}$ K supraleitend, wie es die gestrichelte Übergangskurve in Fig. 7b zeigt (diese Übergangskurve und die der Fig. 7a sind auch in den anderen Teilbildern zum Vergleich punktiert eingezeichnet). Kaltbearbeitung der getemperten Schicht hat einen deutlichen Einfluß auf den Restwiderstand und die Übergangstemperatur. Die so gefundene ausgezogene Übergangskurve in Fig. 7b ist steiler als bei der abschreckenden Kondensation. Dies hat zur Folge, daß die Temperatur, bei der der Widerstand die Hälfte des Restwiderstandes beträgt, für den bewalzten Schichtteil sogar tiefer liegt als nach abschreckender Kondensation. Aus diesem Ergebnis darf man aber nicht etwa schließen, daß beim Quecksilber die Kaltverformung eine höhere Konzentration an Gitterstörungen liefert als die abschreckende Kondensation. Den Einfluß eines noch höheren Störgrades

wollen wir vielmehr in Fig. 7c zeigen. Wie wir schon beim Aluminium gesehen haben, läßt sich eine noch größere Störung durch ein gleichzeitiges Kondensieren von Fremdatomen stabilisieren. Hier wird Quecksilber mit einem Zusatz von einigen Mol-% Zink bei He-Temperaturen kondensiert. Die Übergangskurve dieser Schicht liegt zwischen den Übergangskurven der abschreckend kondensierten und der getemperten reinen Hg-Schicht. Eine bestimmte Konzentration an Gitterfehlern scheint für die Supraleitung des Quecksilbers ein Minimum der Übergangstemperatur zu ergeben. Wird diese Störkonzentration unter- oder überschritten, so beobachtet man einen höheren Sprungpunkt. Diese Frage soll jedoch in einer eigenen Arbeit experimentell untersucht werden, insbesondere muß noch nachgewiesen werden, daß in Fig. 7c nicht ein spezifischer Einfluß des Zinks vorliegt.

Wir hoffen, daß es uns gelungen ist, in diesem Paragraphen zu zeigen, wie sich die Versuche der plastischen Deformation und der Kondensation der Metalle bei sehr tiefen Temperaturen ergänzen. Mit der Kaltbearbeitung kann man den Einfluß von Gitterstörungen außerdem auch in solchen Metallen und Verbindungen untersuchen, die sich nur schwer verdampfen lassen oder beim Aufdampfen zersetzen. Die abschreckende Kondensation dagegen erlaubt es, durch einen bewußten Zusatz von Fremdatomen einen noch weit höheren Störgrad zu stabilisieren.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse

Neben den physikalischen Gitterfehlern wollen wir noch kurz das Auftreten neuer Modifikationen und den Einfluß der Kristallitgröße als Ursachen für die beobachteten Sprungpunktverschiebungen diskutieren.

Bei der abschreckenden Kondensation können durchaus neue Modifikationen auftreten, die ein völlig verändertes Supraleitverhalten zeigen. So entstehen nach BUCKEL und HILSCH⁵ Bi- und Ga-Schichten bei der abschreckenden Kondensation in einer eingefrorenen Hochtemperaturmodifikation. Gleichzeitig wird die Übergangstemperatur des Galliums um den Faktor 8 erhöht, und das in kompakter Form nicht supraleitende Wismut wird in der neuen Modifikation bei 6° K supraleitend. Dennoch möchten wir für die hier untersuchten Metalle Al, Tl, Sn, In, Nb, Ta, Pb und Hg nicht an das Auftreten neuer Modifikationen glauben. Es tritt keine neue Übergangstemperatur auf, die man einer anderen Modifikation fest zuordnen könnte, vielmehr läßt sich die Übergangstemperatur stetig mit steigendem Gehalt an Gitterstörungen verschieben. Außerdem finden wir im Tempverlauf des elektrischen Widerstandes kein Zeichen für eine Strukturänderung in Übereinstimmung mit BUCKEL und BÜLOW^{9,10}, die in Elektronenbeugungsaufnahmen

⁹ BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

¹⁰ BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

an abschreckend kondensierten Schichten der obengenannten Metalle keine neue Modifikation gefunden haben. Dies gilt insbesondere auch für das Thallium und Quecksilber. Die von SWENSON¹¹ geäußerte Vermutung, daß die kleinere Übergangstemperatur des abschreckend kondensierten Quecksilbers der von BRIDGMAN unter allseitigem Druck gefundenen β -Phase des Quecksilbers zuzuordnen sei, erscheint hiernach sehr unwahrscheinlich. Um einen tieferen Sprungpunkt beobachten zu können, müßte durch Kaltbearbeitung alle Substanz in die neue Modifikation gezwungen werden, sonst würden bei einer Widerstandsmessung durchgehende Strombahnen in dem nicht umgewandelten Material der alten Sprungpunkt ergeben. So macht auch der Kaltbearbeitungsversuch das Auftreten der β -Phase des Quecksilbers unwahrscheinlich, zumal die damit erreichten Veränderungen schon bis 50° K allmählich austempern und keinerlei Anzeichen für eine spontane Umwandlung bei 93° K zu finden sind.

Schon BÜLOW und BUCKEL¹⁰ haben gezeigt, daß die beobachteten Effekte nicht einfach der unmittelbare Einfluß der Kristallitgröße sind. So haben Thallium und Quecksilber, die beiden Metalle mit extrem verschiedenem Verhalten, etwa dieselbe Kristallitgröße im abschreckend kondensierten Zustand. Eine abschreckend kondensierte Hg-Schicht zeigt besonders breite Linien im Elektronenbeugungsdiagramm, aus denen man eine mittlere Kantenlänge von 50 Å für die Kriställchen errechnet. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß man durch das Walzen bei He-Temperaturen die viel größeren Kristalle der getemperten Schicht so fein aufteilen kann, dennoch findet man einen etwa gleich großen Effekt in der Verschiebung des Sprungpunktes. Auch die relativ scharfen Übergangskurven nach der Kaltbearbeitung erscheinen unklar in dem einfachen Bild der Kristallitgröße schwer verständlich, denn hierfür müßte man annehmen, daß man mit der Kaltbearbeitung zu einer sehr einheitlichen Kristallitgröße kommt.

Wir müssen jedoch zugeben, daß es für den sehr ungeordneten Zustand, den wir hier untersuchen, schwierig ist, die verschiedenen Störungen und ihre Aggregate einerseits und die Korngrenzen und damit die Kristallitgröße andererseits eindeutig unterscheiden zu wollen. Die gewählten Verformungsbedingungen und erst recht die Verhältnisse bei der abschreckenden Kondensation sind viel zu komplex, um die Frage nach der Art der wirksamen Gitterstörungen beantworten zu können. Mit Bestrahlungsexperimenten, die definierte Gitterfehler erzeugen oder auch durch eine definierte Verformung von Einkristallen könnte diese Frage experimentell entschieden werden. Hier kam es uns jedoch darauf an, mit der Kaltbearbeitung vergleichbare Verhältnisse zu den Versuchen der abschreckenden Kondensation zu schaffen. Wir konnten

¹¹ SWENSON, C. A.: Phys. Rev. **111**, 82 (1958).

so den Einfluß von Fremdatomen ausschließen und zeigen, daß die beträchtlichen Verschiebungen der Übergangstemperaturen zur Supraleitung wirklich durch die physikalischen Gitterfehler bedingt sind.

Während für ein bestimmtes Metall die Größe der Sprungpunktverschiebung ein Maß für die eingefrorene Störkonzentration sein kann, darf man für mehrere Metalle die unterschiedliche Größe der Effekte nicht allein mit einer verschiedenen Störkonzentration deuten wollen. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Metalle ist vielmehr in dem Mechanismus der Supraleitung selbst zu suchen. Nach theoretischen Vorstellungen sind entscheidend für die Supraleitfähigkeit die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Grenze, das Spektrum der Gitterschwingungen und die Wechselwirkung der Leitfähigkeitselektronen mit den Gitterschwingungen. Durch den Einbau von Gitterstörungen können alle diese Eigenschaften verändert werden, und es ist nicht von vornherein sicher, ob der neue Zustand für die Supraleitung günstig oder nachteilig sein wird. Es ist daher wünschenswert, die Größen einzeln im gestörten und ungestörten Zustand zu vergleichen. So werden zur Zeit in unserem Institut Hall-Effektmessungen, Absorptions- und Reflexionsmessungen und Messungen des äußeren Photoeffektes an gestörten Metallschichten gemacht, um eine Aussage über die Änderung in der Konzentration der Leitfähigkeitselektronen und ihrer Zustandsdichte an der Fermi-Grenze machen zu können.

Es freut mich, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. HILSCH, und Herrn Privat-Dozenten Dr. W. BUCKEL für die Anregung zu dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank sagen zu dürfen. Ihr unermüdliches Interesse war in vielen Diskussionen und wertvollen Ratschlägen für diese Arbeit stets förderlich. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Zum Dipolmoment zweiatomiger Moleküle

Von

CHRISTOPH SCHLIER

(Eingegangen am 5. Februar 1959)

The Stark effect of a rotating anharmonic oscillator is calculated including terms up to 10^{-7} relative accuracy for comparison with recent high precision experiments. A series expansion is used for the internuclear potential and the instantaneous dipole moment as a function of r , the nuclear distance.

The measurable effects are

1. the change of the dipole moment with the vibrational quantum number v up to terms proportional to $(v + \frac{1}{2})^2$;
2. the "isotope shift" of the dipole moment, and
3. some polarizability terms.

These are compared with measured values as far as they are obtainable, and are in good agreement with them.

In an appendix a method is sketched to overcome the limitation to fields $\mu E \ll B_e$ which is required for a part of the calculations.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit entstand aus dem Bedürfnis heraus, der erhöhten Meßgenauigkeit für elektrische Dipolmomente zweiatomiger, polarer Moleküle, die im hiesigen Institut erreicht werden konnten^{1,2}, eine gleich genaue Theorie zur Seite zu stellen. Diese Meßgenauigkeit beträgt für Relativmessungen jetzt etwa $4 \cdot 10^{-6}$, daher sollen hier alle Effekte berücksichtigt werden, die größer als etwa 10^{-7} sind. Da diese Messungen, zu welchen die elektrische Molekülstrahlresonanzmethode³ benutzt wird, nur in den unteren Schwingungs- und Rotationszuständen v bzw. J des Moleküls gemacht werden können*, verwenden wir hier Näherungen, bei denen die Schwingungsenergie $\omega_e(v + \frac{1}{2})$ als klein gegen die Dissoziationsenergie, die Rotationsenergie $B_e J(J+1)$ als klein gegen $\omega_e(v + \frac{1}{2})$ und die Stark-Effekt-Energie μE als klein gegen $B_e J(J+1)$ vorausgesetzt werden. Dabei läßt sich die letzte der drei Einschränkungen, wie im Anhang gezeigt wird, aufheben, falls man einen Teil der Rechnung mittels numerischer Methoden durchführt.

* Dasselbe würde für Messungen durch Mikrowellenabsorption gelten.

¹ GRÄFF, G., W. PAUL u. CH. SCHLIER: Z. Physik **153**, 38 (1958).

² GRÄFF, G.: Z. Physik, im Erscheinen

³ HUGHES, H. K.: Phys. Rev. **72**, 614 (1947).

Die diskutierten Effekte sind: Die Abhängigkeit des gemessenen Dipolmomentes vom Schwingungszustand v , der Isotopie-Effekt des Dipolmomentes und die Beiträge zur Polarisierbarkeit des Moleküls, die von der Schwingung herrühren und sich durch eine besondere Abhängigkeit von J und M auszeichnen.

Die erhaltenen Formeln werden soweit wie möglich mit Meßergebnissen verglichen, wobei sich im Rahmen der Fehlergrenzen Übereinstimmung ergibt. In einem Exkurs wird auf das Rittnersche Ionenmodell⁴ eingegangen, das in Ermangelung eines besseren, bzw. von gemessenen Daten oft zur Diskussion herangezogen werden muß.

Die Bezeichnungsweise schließt sich in folgenden dem internationalen Gebrauch möglichst an, nicht erklärte Größen sind z. B. im Buch von TOWNES und SHAWLOW⁵ zu finden.

2. Der Stark-Effekt des rotierenden anharmonischen Oszillators

Wir ersetzen das wirkliche Molekül im folgenden durch das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators. Das bedeutet *erstens*, daß wir die Born-Oppenheimer-Approximation⁶ verwenden, d. h. den Einfluß der Elektronenfunktionen im Molekül nur dadurch berücksichtigen, daß wir für das Potential der Schwingung

$$u(r) = u_0 \left(\frac{r - r_e}{r_e} \right)^2 \left\{ 1 + a_1 \frac{r - r_e}{r_e} + \dots \right\} \quad (1)$$

und für das („instantane“) Dipolmoment des Oszillators

$$\mu(r) = \mu_e + \mu_1 \frac{r - r_e}{r_e} + \dots \quad (2)$$

setzen; *zweitens* aber noch, daß wir den Einfluß des äußeren elektrischen Feldes E auf die Elektroneneigenfunktionen zunächst vernachlässigen. Der größte, auf diese Weise vernachlässigte Term ist durch die Elektronenpolarisierbarkeit α_{ik} (ein Tensor) zu beschreiben und wird unten in Abschnitt 3d noch diskutiert.

Wir führen noch folgende Abkürzungen ein: $\frac{r - r_e}{r_e} = \xi = \beta \cdot q$, $\beta^2 = B_e / \omega_e$. Dies hat den Grund darin, daß die Matrixelemente von q^n die Größenordnung 1 haben (oder genauer $\langle v | q^n | v' \rangle \approx v^{n/2}$) und β , das bei den hier betrachteten Molekülen die Größenordnung $1/\sqrt{1000}$ hat, sich in einfacher Weise als Störungsparameter anbietet. Weiter sei noch

⁴ RITTNER, E. S.: J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951).

⁵ TOWNES, C. H., u. A. L. SHAWLOW: Microwave Spectroscopy. New York 1955.

⁶ BORN, M., u. R. OPPENHEIMER: Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

$v + \frac{1}{2} = \hat{v}$ und σ der Operator des Richtungskosinus $\cos \vartheta$ der Molekülachse im elektrischen Feld. μ , σ , Q und J werden als Operatoren fett gedruckt.

Für das behandelte Modell erhalten wir als Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_a + B_e J^2 + H_k - E \mu \sigma \quad (3)$$

mit H_0 = Operator des harmonischen Oszillators und

$$H_a = \omega/4 \{a_1 \beta Q^3 + a_2 \beta^2 Q^4 + \dots\} = \quad (4)$$

= Anharmonizität der Potentialfunktion, welche hier als Störung des harmonischen Potentials aufgefaßt wird. Die Koeffizienten a_i sind identisch mit denen bei TOWNES⁵.

Wir geben hier also dem Dunhamschen Potentialansatz⁷ den Vorzug vor dem Morseschen⁸, da er für niedrige v flexibler ist. Doch kann das Ergebnis der Rechnung auf das Morsepotential umgerechnet werden, indem man aus der Reihenentwicklung des Morse-Potentials die folgenden Koeffizientenbeziehungen übernimmt: $a_1 = -a$, $a_2 = +\frac{7}{12}a^2$, $a_3 = -\frac{1}{4}a^3$, $a_4 = +\frac{31}{360}a^4$ usw. a ist bei TOWNES⁵ in Gl. 1–16 definiert.

$B_e J^2$ ist die Rotationsenergie des nichtschwingenden Rotators, H_k die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung, die in der benutzten Schreibweise lautet:

$$H_k = \frac{\omega}{4} \{-8\beta^3 Q + 12\beta^4 Q^2 - \dots\} J^2. \quad (5)$$

μ ist das Dipolmoment und ausführlich gleich

$$\mu = \mu_e + \mu_1 \beta Q + \mu_2 \beta^2 Q^2 + \dots \quad (6)$$

Die Berechnung der Energie erfolgt durch Störungsrechnung, wobei β stets, zum Teil aber auch $\mu \cdot E/B_e$ als klein betrachtet werden. Um möglichst viele bekannte Ergebnisse übernehmen zu können, und gleichzeitig um zu sehen, wo die Rechnung etwas anderes als ein „naives“ Verfahren liefert, welches darin besteht, erst einen nichtrotierenden Oszillator zu berechnen und diesen dann als starren Rotator zu behandeln, wollen wir folgenden Weg einschlagen:

Wir bestimmen zunächst eine unitäre Transformation U so, daß

$$U^+(H_0 + H_a)U = W_0 + W_a \quad (7)$$

wird. Das heißt U diagonalisiert die Anharmonizität des Oszillators. $W_0 + W_a$ ist seit DUNHAM⁷ bekannt und gleich $\sum_n Y_{n0}(v + \frac{1}{2})^n$. Die Y_{n0}

⁷ DUNHAM, J.L.: Phys. Rev. **41**, 721 (1932).

⁸ MORSE, P.M.: Phys. Rev. **34**, 57 (1929).

sind z.B. bei TOWNES⁵ Gln. 1—34 angegeben. Da U mit \mathbf{J} vertauschbar ist, ist weiter $U^+ B_e \mathbf{J}^2 U = B_e \mathbf{J}^2$. Als nächstes kommt

$$U^+ H_k U = W_k + h_k \mathbf{J}^2; \quad (8)$$

hier ist

$$W_k = \mathbf{J}^2 \sum Y_{n1} (v + \frac{1}{2})^n \quad n > 0. \quad (9)$$

$h_k \mathbf{J}^2$ ist der nichtdiagonale Anteil von $U^+ H_k U$. Dieser ergibt sich zu

$$h_k \mathbf{J}^2 = \mathbf{J}^2 \omega \{ -2\beta^3 \varrho + O(\beta^4) \}. \quad (10)$$

Der diagonale Anteil W_k kann mit $B_e \mathbf{J}^2$ zu

$$B_v \mathbf{J}^2 = \{ B_e + \sum_{n>0} Y_{n1} (v + \frac{1}{2})^n \} \mathbf{J}^2 \quad (11)$$

zusammengefaßt werden. (11) stellt die Rotationsenergie des schwingenden Rotators dar, soweit sie in $J(J+1)$ linear ist.

Als letztes ist noch $U^+ \mu E \sigma U = E(\mu^a + \mu^b) \sigma$ zu bilden, dabei sei μ^a als der in v diagonale, μ^b als der nichtdiagonale Anteil definiert. Man erhält

$$\mu^a = \mu^0 + \mu^I \hat{v} + \mu^{II} \hat{v}^2 + \dots \quad (12)$$

mit

$$\mu^0 = \mu_e + \beta^4 \left\{ \frac{3}{2} \mu_4 - \frac{7}{4} \mu_3 a_1 - \frac{3}{2} \mu_2 a_2 - \frac{15}{4} \mu_1 a_3 + \frac{7}{4} \mu_2 a_1^2 + \right. \\ \left. + \frac{23}{4} \mu_1 a_1 a_2 - \frac{21}{8} \mu_1 a_1^3 \right\} + O(\beta^8), \quad (13)$$

$$\mu^I = \beta^2 \{ 2\mu_2 - 3\mu_1 a_1 \} + O(\beta^6), \quad (14)$$

$$\mu^{II} = \beta^4 \left\{ 6\mu_4 - 15\mu_3 a_1 - 6\mu_2 a_2 - 15\mu_1 a_3 + 15\mu_2 a_1^2 + \right. \\ \left. + 39\mu_1 a_1 a_2 - \frac{45}{2} \mu_1 a_1^3 \right\} + O(\beta^8), \quad (15)$$

$$\mu^{III} = O(\beta^6). \quad (16)$$

Der μ^I -Term ist in anderer Form schon bei KLEMPERER⁹ angegeben. Für μ^b erhält man

$$\langle v | \mu^b | v-1 \rangle = \beta \sqrt{v} \{ \mu_1 + v \beta^2 [3\mu_3 - 5\mu_2 a_1 - \frac{3}{2} \mu_1 a_2 + \frac{11}{8} \mu_1 a_1^2] + O(\beta^4) \}, \quad (17)$$

$$\langle v | \mu^b | v-2 \rangle = \beta^2 \sqrt{v(v-1)} \{ \mu_2 + \frac{1}{2} \mu_1 a_1 + O(\beta^2) \}, \quad (18)$$

$$\langle v | \mu^b | v-3 \rangle = \beta^3 \sqrt{v(v-1)(v-2)} \{ \mu_3 + \dots \}. \quad (19)$$

Diese Terme, die quadriert im wesentlichen die Intensitäten des Schwingungsspektrums des Moleküls im Infraroten ergeben, sind z.B. von CRAWFORD und DINSMORE¹⁰ angegeben worden.

⁹ RICE, S.A., and W. KLEMPERER: J. Chem. Phys. **27**, 573 (1957).

¹⁰ CRAWFORD, B.L., and H.L. DINSMORE: J. Chem. Phys. **18**, 983 (1950).

Wir haben also insgesamt nach der Transformation U

$$U^+ H U = W_0 + W_a + B_v \mathbf{J}^2 - E \mu^a \sigma + h_k \mathbf{J}^2 - E \mu^b \sigma. \quad (20)$$

Als zweiten Schritt führen wir eine unitäre Transformation V durch, die so bestimmt wird, daß

$$V^+ (B_v \mathbf{J}^2 - E \mu^a \sigma) V = B_v \left\{ J(J+1) + F \left(\frac{\mu^a E}{B_v} \right) \right\}. \quad (21)$$

Das heißt, die Transformation V sei diejenige, die die Stark-Effekt-Energie eines starren Rotators mit der Rotationskonstanten B_v und dem Dipolmoment $\mu^a = \mu^a(v)$ diagonalisiert. Wir kürzen ab $\lambda = \mu^a E / B_v$. Die Funktion F , die wegen der Symmetrie nur von λ^2 abhängt, ist in zweiter und vierter Ordnung seit BROUWER¹¹ bekannt und für große λ am besten mit Kettenbrüchen zu berechnen^{12,13}. Die quadratische Näherung lautet $F(\lambda) \approx \lambda^2 f(J, M) = \lambda^2 \frac{J(J+1) - M^2}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$. Die Transformation V hängt zwar über $\mu^a(v)$ und B_v von v ab, ist aber in v diagonal, daher ist $V^+(W_0 + W_a)V = W_0 + W_a$. Wir erhalten also

$$V^+ U^+ H U V = W_0 + W_a + B_v \{ J(J+1) + F(\lambda(v)) \} + \left\{ \begin{array}{l} + V^+ h_k \mathbf{J}^2 V + V^+ E \mu_b \sigma V. \end{array} \right\} \quad (22)$$

Der diagonale Anteil (erste Zeile) ist bis auf eine kleine Korrektur* das, was das oben erwähnte „naive“ Verfahren liefert. Dabei sind außer der Benutzung der Reihenentwicklung nach β^2 keine Approximationen gemacht worden. Im Unterschied zu dem „naiven“ Verfahren erhält man aber noch zusätzlich die beiden letzten nichtdiagonalen Terme, die es zu diagonalisieren gilt.

Dabei ergibt sich eine Schwierigkeit dadurch, daß man bei den zur Messung des Stark-Effektes benutzten Feldstärken nicht mehr unbedingt $\mu^a E \ll B_v$ oder $\lambda \ll 1$ voraussetzen kann. GRÄFF² mißt z. B. bis zu $\lambda \approx \frac{1}{3}$ herauf. Die Entwicklung von V und damit der Energie nach Potenzen von λ^2 wird damit unsicher. Praktisch zeigt sich allerdings (z. B. an der Reihe für die Energie des starren Rotators¹¹), daß die Reihenglieder etwa wie $(\lambda^2/10)^n$ kleiner werden, so daß bei der Kleinheit der hier betrachteten Glieder die niedrigste Näherung noch recht gut brauchbar ist. Bei noch höheren Feldstärken kann man die Matrix V immer noch numerisch ausrechnen, wie im Anhang gezeigt wird.

* Es fehlen in der Energie die Glieder $\sim [J(J+1)]^n$ mit $n > 1$, also $Y_{02} J^2(J+1)^2$ usw., die aus h_k entstehen.

¹¹ BROWER, F.: Diss. Amsterdam 1932.

¹² LAMB, W. E.: Zit. in ³.

¹³ SCHLIER, CH.: Z. Physik **141**, 16 (1955).

Im folgenden berechnen wir die letzten beiden Terme von (22) in der Näherung $\sim \lambda^2$, d. h. wir setzen $V = 1 + \lambda V^1$. Man erhält:

$$\text{Nullte Näherung: } (h_k \mathbf{J}^2)^0 = -2\omega \beta^3 \varrho \cdot \mathbf{J}^2 + O(\beta^4), \quad (23a)$$

$$\text{Erste Näherung: } (h_k \mathbf{J}^2)^1 = +2\omega \beta^3 \lambda \varrho \sigma \{1 + O(\beta)\}, \quad (23b)$$

$$\text{Nullte Näherung: } (V^+ \mu^b E \sigma V)^0 = E \mu_1 \beta \varrho \sigma + O(\beta^2). \quad (23c)$$

Diese Terme sind nun noch zu diagonalisieren, was nach dem üblichen Schema die Energien

$$-4\omega \beta^6 J^2(J+1)^2 + O(\beta^8) \approx Y_{02} J^2(J+1)^2 \quad (24a)$$

und

$$-4\omega \beta^6 \frac{(2\mu^a + \mu_1)^2 E^2}{B_e^2} g(J, M) \{1 + O(\beta^2)\} \quad (24b)$$

mit

$$g(J, M) = \langle JM | \cos^2 \vartheta | JM \rangle = \frac{2J(J+1) - 2M^2 - 1}{(2J-1)(2J+3)} \quad (25)$$

ergibt.

(24a) gehört, wie erwähnt, noch zur Zentrifugal-Verzerrungs-Energie des Moleküls. Diesen Term liefert selbstverständlich auch die oben erwähnte „naive“ Rechnung. Das gilt jedoch nicht von (24b). Setzt man hier $\mu^a = 0$, so ist der Term das, was man üblicherweise als Schwingungspolarisation bezeichnet. Der Rest des Ausdrucks kommt von dem Zusammenwirken von Zentrifugalverzerrung und Stark-Effekt und ist nur durch die benutzte exakte Rechenweise zu erhalten. Das gilt noch mehr von hier nicht ausgerechneten höheren Gliedern.

Die Größenordnung von (24b) wird in Abschnitt 3d diskutiert.

3. Vergleich mit dem Experiment

a) Das Rittnersche Ionenmodell. Das Rittnersche Ionenmodell⁴ faßt das polare zweiatomige Molekül als aus zwei Ionen bestehend auf, die eine Polarisierbarkeit α_1 und α_2 haben und sich gegenseitig polarisieren. Dadurch erreicht man es, daß die aus dem Modell errechneten Dipolmomente $\mu < e r_e$ sein können, und in der Tat erhält man damit bei den Alkalihalogeniden recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Vergleiche dazu Tabelle 1.

Eine Ausnahme bilden die TI-Halogenide. Man kann sich nun fragen, ob man durch Benutzung anderer Werte für die Polarisierbarkeiten bessere Übereinstimmung erzielen kann. Um dies zu prüfen, kann man die Fragestellung herumdrehen und aus Dipolmomenten und Kernabständen eines Quadrupels von Molekülen, in denen jedes Ion zweimal vorkommt, die Polarisierbarkeiten berechnen, die die Rittnersche Formel

$$\mu = e r \left(1 - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) r^3 + 4\alpha_1 \alpha_2}{r^6 - 4\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (26)$$

erfüllen. Bisher gibt es nur für das Quadrupel TlF, TlCl, CsF, CsCl alle Meßwerte. Hier erhält man in Einheiten 10^{-24} cm^3

	für	F ⁻	Cl ⁻	Cs ⁺	Cl ⁺
$\alpha =$		- 0,10	+ 1,13	+ 4,15	+ 5,80
gegen den üblichen Wert ⁴		+ 1,05	+ 3,69	+ 2,44	+ 2,3 ... 3,2

Man sieht, daß das Verfahren keine sinnvollen Werte gibt, was natürlich nicht anderes heißt, als daß für die Tl-haltigen Salze das Rittnersche Modell relativ schlecht ist. Ob man bei den Alkalihalogeniden durch Adaption der α_i völlige Übereinstimmung von μ_{exp} und μ_{ber} erreichen kann, bleibt abzuwarten.

Tabelle 1

Molekül	LiBr	LiJ	KCl	KBr	RbF	CsF	CsCl	TlF	TlCl
μ_{ber}	5,41	5,38	9,18	9,57	7,96	7,28	9,36	2,44 4,49	2,27 4,44
$\mu(0)_{\text{exp}}$	6,19	6,25	10,48	10,41	8,80	7,88	10,42	4,23	4,44

Die Werte sind aus ¹⁴ entnommen, bzw. berechnet worden, außer für TlCl¹⁵, TlF^{1,15} und RbF¹⁶. Die Polarisierbarkeiten wurden von PAULING, zitiert in ⁴ genommen, außer für Tl, wo in der oberen Zeile der von ALTSHULLER¹⁷ angegebene Wert $\alpha = 3,20 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ genommen wurde, in der unteren derjenige, der für TlCl richtig ergibt, nämlich $\alpha = 2,31 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Tabelle berücksichtigt nur die mittels Molekülstrahlresonanz oder Mikrowellenspektroskopie gemessenen Moleküle. In der Tabelle ist $\mu_{\text{ber}} = \mu(r_e)$ mit $\mu(0)_{\text{exp}}$ verglichen, was aber auf die Abweichungen wenig Einfluß hat.

Trotz dieser Mängel des Modells werden wir es in den folgenden Abschnitten zur Diskussion benutzen, da es vorläufig das beste Modell für diesen Molekültyp ist. Insbesondere werden wir auch Ableitungen der Formel (26) benutzen, um die μ_i zu erhalten. Ob dies gerechtfertigt ist, wird sich nur durch Vergleich mit den zum Teil noch etwas spärlicheren Messungen ermitteln lassen. Es ist damit zu rechnen, daß die Fehler um so größer werden, je höhere Ableitungen man ermittelt, denn das asymptotische Verhalten von $\mu(r)$ nach (26) für große $|r - r_e|$ ist nach beiden Richtungen hin völlig falsch. (Pol für $r^6 = 4\alpha_1\alpha_2$, Proportionalität mit r^7 für $r \rightarrow \infty$, wogegen das wirkliche Molekül für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ $\mu \rightarrow 0$ hat.) Zur Ausrechnung der Werte für die Ableitungen benutzt man am besten die Reihenentwicklung nach $\delta = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_e^3}$ und $\gamma = \frac{4\alpha_1\alpha_2}{r_e^6}$. Man

¹⁴ HONIG, A., M. MANDEL, M. L. STITCH and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **96**, 620 (1954).

¹⁵ FITZKY, H. G.: Z. Physik **151**, 351 (1958).

¹⁶ LEW, H., D. MORRIS, F. E. GEIGER and J. T. EISINGER: Canad. J. Physik **36**, 171 (1958).

¹⁷ ALTSHULLER, A. P.: J. Chem. Phys. **21**, 2074 L (1953).

erhält:

$$\mu_e|er_e = 1 - \delta - \gamma - \delta\gamma - \gamma^2 - \delta\gamma^2 - \gamma^3 - \delta\gamma^3 - \gamma^4, \quad (27a)$$

$$\mu_1|er_e = 1 + 2\delta + 5\gamma + 8\delta\gamma + 11\gamma^2 + 14\delta\gamma^2 + 17\gamma^3 + 20\delta\gamma^3 + 23\gamma^4, \quad (27b)$$

$$\mu_2|er_e = -3\delta - 15\gamma - 36\delta\gamma - 66\gamma^2 - 105\delta\gamma^2 - 153\gamma^3 - 210\delta\gamma^3 - 276\gamma^4, \quad (27c)$$

$$\mu_3|er_e = +4\delta + 35\gamma + 120\delta\gamma + 286\gamma^2 + 560\delta\gamma^2 + 969\gamma^3 + 1540\delta\gamma^3 + 2300\gamma^4, \quad (27d)$$

$$\mu_4|er_e = -5\delta - 70\gamma - 330\delta\gamma - 1001\gamma^2 - 2380\delta\gamma^2 - 4845\gamma^3 - 8855\delta\gamma^3 - 14950\gamma^4. \quad (27e)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die α_i und damit δ und γ nicht von r abhängig sind. Im Gegensatz dazu vgl. MATOSSI¹⁸.

Im Hinblick auf die Unsicherheit der aus dem Rittnerschen Modell gewonnenen μ_i -Werte, gewinnt ihre Messung erhöhte Bedeutung. Sie kann als Intensitätsmessung von Rotations-Schwingungsbanden erfolgen. Die Meßgenauigkeit ist hier jedoch nicht groß und die Zahl der Messungen bisher klein geblieben. Wegen Literatur siehe z. B. ¹⁹ und ²⁰.

b) Der Schwingungseffekt. Aus den im zweiten Abschnitt gegebenen Formeln kann man als grössten, der Messung leicht zugänglichen Effekt zunächst die Abhängigkeit des gemessenen Dipolmomentes von der Schwingungsquantenzahl v ausrechnen. Unter Vernachlässigung der Korrekturen (24) darf man so tun, als messe man einen starren Rotator mit dem Dipolmoment $\mu(v) = \mu^a(v)$, wo $\mu^a(v)$ durch (12) bis (16) gegeben ist.

Der in v lineare Anteil von μ

$$\mu = \mu(0) + \frac{B_e}{\omega_e} \{2\mu_2 - 3a_1\mu_1\} \cdot v + O\left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2}\right) \quad (28)$$

ist bisher bei fünf Molekülen einigermaßen genau bekannt, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Hier ist die gemessene Differenz ${}^1A_\mu^v$ von μ zwischen benachbarten Schwingungszuständen mit dem berechneten Wert verglichen, der aus (28) mit

$$a_1 = \left[-1 - \frac{1}{6} \frac{\alpha_e}{B_e} \frac{\omega_e}{B_e} \right] (1 + O(\beta^2)) \quad (29)$$

und mit (27b, c) folgt.

¹⁸ MATOSSI, F.: J. Chem. Phys. **20**, 819 (1952).

¹⁹ BENEDICT, W. S., R. HERMAN, G. E. MOORE and S. SILVERMAN: J. Chem. Phys. **26**, 1671 (1957).

²⁰ NORRIS, W. G., and W. KLEMPERER: J. Chem. Phys. **28**, 749 L (1958).

Die Polarisierbarkeiten wurden von PAULING, zitiert bei RITTNER⁴ übernommen. α_{Tl} wurde gleich $3,20 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ gesetzt. Auch der Wert von $\alpha_{\text{Tl}} = 2,31 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ der den μ_e -Wert von TlF und TlCl besser wiedergibt (s. oben zu Tabelle 1) bringt keine große Änderung. Die sonstigen Daten wurden von¹⁴ bzw. für TlF von übernommen. Eine ähnliche Tabelle findet sich bei KLEMPERER⁹, doch sind der Vergleichspunkt und die Voraussetzungen anders.

Insbesondere können wir uns KLEMPERERS Verfahren, die Polarisierbarkeiten der Anionen so anzupassen, daß μ_e durch die Formel (26) richtig wiedergegeben wird nicht anschließen. Es führt dazu, daß z. B. α_{Br} in LiBr den Wert 5,69, in KBr den Wert $3,67 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ hat. Eine wirkliche Berechnung der α_i aus den μ_e , wie sie oben vorgeschlagen wird, ist leider für die meisten Ionen noch nicht möglich.

Man sieht, daß die berechneten Werte die richtige Größenordnung haben, aber nach beiden Seiten um etwa 20% abweichen. Eine Ausnahme

Tabelle 2

Molekül	$\mu(0)$	${}^1\Delta^v \mu_{\text{exp}}$	${}^1\Delta^v \mu_{\text{theor}}$
CsF . . .	7,875	0,0722	0,0726
CsCl ³⁵ . .	10,42	0,056	0,0677
KCl ³⁵ . . .	10,48	0,105	0,0782
KBr ⁷⁹ . . .	10,41	-0,24	+0,0693
Tl ²⁰⁵ F . .	4,228	0,0689	0,0857

davon bildet das KBr, wo der Meßwert ${}^1\Delta^v \mu$ negativ ist. Das gleiche gilt für Li⁷F²¹, wo allerdings die Differenz ${}^1\Delta^v \mu = -0,2 \pm 0,6 \text{ deb}$ sehr ungenau gemessen ist.

Falls eine Nachmessung die beiden Fälle bestätigen sollte, muß man wohl eine Erklärung außerhalb

des Ionenmodells suchen. Da nämlich für KBr $a_1 = -3,35$ bekannt ist (allgemein ist fast stets $a_1 < -1$), müßte $\mu_2 < -5\mu_1$ sein, was das Ionenmodell kaum zuläßt. Im Rahmen allgemeinerer Funktionen $\mu(r)$, wie sie z. B. von GRAY und PRITCHARD²² (mit numerischen Rechnungen) diskutiert werden, ist dies natürlich leicht möglich.

Der in $(v + \frac{1}{2})$ quadratische Anteil war bisher niemals gemessen worden. Für das TlF wurde jetzt der Effekt zum ersten Male gefunden². Der theoretische Wert ist

$${}^2\Delta^v \mu = \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \left\{ 6\mu_4 - 15\mu_3 a_1 - 6\mu_2 a_2 - 15\mu_1 a_3 + 15\mu_2 a_1^2 + \right. \\ \left. + 39\mu_1 a_1 a_2 - \frac{45}{2} \mu_1 a_1^3 \right\}. \quad (30)$$

Eine vernünftige Vorhersage über den Wert dieses Ausdrucks ist hier noch schwieriger als oben, da einerseits die hohen Ableitungen von μ noch ungewisser sind, andererseits die Konstante a_3 nur ungenau bekannt ist. Letzteres kommt im wesentlichen von der Ungenauigkeit der Messung der spektroskopischen Konstanten ω_e und $\omega_e x_e$.

Wir haben für CsF und TlF die nach Formel (30) zu erwartenden Werte ausgerechnet. Für CsF ($a_1 = -3,21$, $a_2 = 8,4$, $a_3 = -26$)¹⁴ erhält man ${}^2\Delta^v \mu = +0,00030 \text{ deb}$, mit einer Unsicherheit, die etwa das fünffache dieses Wertes ist, so daß also nicht einmal das Vorzeichen eindeutig

²¹ BRAUNSTEIN, R., and J.W. TRISCHKA: Phys. Rev. **98**, 1092 (1955).

²² GRAY, G.F., and H.O. PRITCHARD: J. Mol. Spectrosc. **2**, 137 (1958).

vorherzusagen ist. Der Fehler kommt im wesentlichen von a_2 und a_3 ¹⁴. Der erwartete Wert ist nicht im Widerspruch mit der Messung, die $\mu = \mu_0 + (0,0722 \pm 0,0003) \cdot v \text{ deb}$ ergab²³.

Für TlF ($a_1 = -3,384$, $a_2 = 8,65$, $a_3 = -27$)¹⁵ ergibt sich mit $\alpha_{\text{Tl}} = 3,20 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ${}^2\Delta^v\mu = +0,00065$. Die Unsicherheit ist etwa 100%, wenn man nur die Ungenauigkeit der Messungen von ω_e und $\omega_e x_e$ berücksichtigt, nicht aber die nur beschränkte Gültigkeit der Rittnerschen Formel (26). Einen Anhalt, was solche Fehler ausmachen, gibt das folgende: wenn μ_4 um 50% und μ_3 um 30% unsicher sind, verdoppelt sich etwa die obige Unsicherheit von ${}^2\Delta^v\mu$.

Aus den gemessenen Daten von GRÄFF erhält man

$$\frac{\mu(2)}{\mu(1)} / \frac{\mu(1)}{\mu(0)} = 0,99987 \pm 0,00010.$$

Der, wie oben beschrieben, abgeschätzte „theoretische“ Wert (Gültigkeit des Rittnerschen Modells vorausgesetzt) ist

$$\frac{\mu(2)}{\mu(1)} / \frac{\mu(1)}{\mu(0)} = 1 - \left(\frac{{}^1\Delta^v\mu}{\mu_e} \right)^2 + 2 \frac{{}^2\Delta^v\mu}{\mu_e} + \dots = 0,99977 \pm 0,00030,$$

steht also nicht im Widerspruch zum Meßwert.

c) Der Isotopie-Effekt. Ersetzt man in einem Molekül einen Kern durch einen isotopen Kern des gleichen Elementes, so kann man auf zweierlei Art Änderungen des gemessenen Dipolmomentes erwarten:

Erstens können sich die Elektronen-Eigenfunktionen so ändern, daß die Koeffizienten der Entwicklung

$$\mu(\xi) = \mu_e + \mu_1 \xi + \mu_2 \xi^2 + \dots \quad (31)$$

für das isotope Molekül anders lauten, daß also insbesondere* $\mu'_e \neq \mu_e$. (Nur dies letztere würde man bei der Messung bemerken, denn die höheren μ_i ergeben bei der Messung von μ ja sowieso nur Korrekturen.)

Wenn wir uns auf schwere Kerne beschränken, so kommt der Haupteinfluß auf die Elektroneneigenfunktionen von der Volumenänderung ΔV_K des Kerns beim Einbau von weiteren Neutronen. Für Atome ist dieser gut bekannt, vgl. ²⁴. Eine genaue Abschätzung dieses Einflusses auf μ_e dürfte schwierig sein. Man kann sich jedoch anschaulich soviel klar machen: Eine Volumenvergrößerung des Kerns bedeutet, daß kernnahe

* Hier und im folgenden ist mit dem Strich das schwerere von zwei Isotopen bezeichnet.

²³ TRISCHKA, J.W.: J. Chem. Phys. **25**, 784 L (1956).

²⁴ KOPFERMANN, H.: Kernmomente. Frankfurt 1956.

Elektronen etwas vom Kern weggedrängt werden. Da dieses Wegdrängen in erster Näherung nach allen Seiten gleichmäßig erfolgt, ergibt sich für $\mu_e = e \int \psi^* \vec{r} \psi d\tau$ keine Änderung erster Ordnung in $\Delta V_k/V_k$, d.h. der Effekt sollte sehr klein sein.

Eine Änderung von μ_e ergibt sich auch, wenn die Volumenänderung des Kerns über die Änderung der Elektronenfunktionen eine Änderung von r_e hervorruft. Hier sollte dann $\Delta\mu_e$ von der Größenordnung $e \cdot \Delta r_e$ sein. Für den Einfluß isotoper Ersetzung auf r_e gibt es nun aber recht genaue Messungen, nämlich diejenigen, die die isotopen Massenverhältnisse vergleichen, die aus B_e einerseits, aus der Massenspektroskopie andererseits gewonnen werden. Hier zeigt sich bisher stets, daß $r'_e - r_e$ ist.

Die genaueste derartige Messung ist wohl zur Zeit diejenige von TOWNES u. Mitarb.²⁵ am Kohlenmonoxyd. In der genannten Arbeit werden auch alle notwendigen Korrekturen ausführlich erörtert. Die Genauigkeit mit welcher $r_e = r'_e$ ist, $\Delta r_e/r_e$ ist hier etwa $3 \cdot 10^{-7}$. Für Moleküle mit schwereren isotopen Kernen scheint die Bestätigung nicht so genau zu sein, man erhält für Rb^{16} $\Delta r_e/r_e \lesssim 3 \cdot 10^{-6}$ und für die Tl-Isotope¹⁵ nur $\Delta r_e/r_e \lesssim 1 \cdot 10^{-5}$. Eine genauere Messung Tl-haltiger Moleküle erscheint hier noch wünschenswert.

Wir können also vermuten, daß $\Delta\mu_e/\mu_e < 1 \cdot 10^{-5}$ und mit großer Wahrscheinlichkeit $< 1 \cdot 10^{-6}$ ist, diese letztere Annahme steht jedenfalls nicht im Widerspruch zur Messung, vgl. unten. Damit können wir uns um einen *zweiten* Effekt kümmern, der in der *Messung* verschiedene Dipolmomente erscheinen läßt. Dieser Effekt kommt daher, daß der Meßwert $\mu(v)$, der bei der Mittelung von $\mu(r)$ über die Schwingung entsteht, durch die Abhängigkeit eben der Schwingung von den Massen der Kerne etwas von diesen abhängig wird. Anschaulich gesprochen: Die Schwingungsamplitude wird bei Vergrößerung einer Kernmasse etwas kleiner.

Wie wir oben sahen ist

$$\mu(v) = \mu_e + \frac{B_e}{\omega_e} \{2\mu_2 - 3a_1\mu_1\} \left(v + \frac{1}{2}\right) + O\left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2}\right). \quad (32)$$

Um hier eine von den unbekannten Werten von μ_1 und μ_2 unabhängige Prüfung vornehmen zu können, benutzen wir den experimentellen Wert des Schwingungseffektes ${}^1\Delta^v\mu = \mu(v) - \mu(v-1)$. Es sei $M'_{\text{red}} = M_{\text{red}}(1 + \Delta)$. Damit wird

$$\Delta^i\mu = \mu'(v) - \mu(v) = -\frac{\Delta}{2} \cdot {}^1\Delta^v\mu \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (33)$$

²⁵ ROSENBLUM, B., A. H. NETHERCOT and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **109**, 400 (1958).

Zu diesem Effekt gibt es bisher nur eine einzige Messung*, nämlich am TlF². GRÄFF erhielt hier im Zustand $v=0$

$$\left. \begin{array}{l} \mu'/\mu = 0,999992 \pm 3 \cdot 10^{-6}, \\ 1 - \frac{\mu_{\text{exp}}^{(v)} \cdot J}{\mu_{\text{exp}} \cdot 4} = 0,99999659 \pm 1 \cdot 10^{-8}. \end{array} \right\} \quad (34)$$

wogegen

Wie man sieht, ist eine eindeutige Aussage noch nicht zu machen, doch ist die Übereinstimmung befriedigend. Insbesondere wäre jedoch zu prüfen, ob der Effekt sich wirklich verdreifacht, wenn man von $v=0$ zu $v=1$ übergeht. TlF ist wegen des kleinen A ($0,80/_{00}$) natürlich kein sehr geeignetes Versuchsobjekt, doch ist bei anderen Molekülen zu beachten, daß eventuelle Quadrupolmomente der isotopen Kerne den Isotopieeffekt des Dipolmomentes des Moleküls um mehrere Größenordnungen überdecken, und daher eine Messung sehr erschweren.

Es ist hier noch der Ort, auf eine Theorie des Isotopieeffektes von ALTSHULLER einzugehen²⁷. Abgesehen davon, daß er mittels des Rittnerschen Modells absolute Werte von $\Delta^i \mu$ ausrechnet, was, wie wir oben bei der Berechnung von $\Delta^v \mu$ sahen, nicht übermäßig genau ist, berechnet er die Mittelung über die Schwingung für einen harmonischen Oszillator. Das heißt, er erhält von der Summe $2\mu_2 - 3a_1\mu_1$ nur das erste Glied, welches nur etwa $\frac{1}{4}$ des zweiten ist, und das umgekehrte Vorzeichen hat. Die in²⁷ berechneten Werte sind damit nur als Anhalt für die Größenordnung des Effektes brauchbar.

d) Die Polarisierbarkeit. Wegen der stets vorhandenen Rotation des Moleküls läßt sich ein Dipolmoment niemals unabhängig von dieser messen, ist also stets von J und M abhängig. Es ist daher nicht sinnvoll, nach der „Abhängigkeit des Dipolmomentes vom Rotationszustand“ zu fragen. Wir müssen uns jedoch noch um die Terme in der Stark-Effekt-Energie kümmern, die nicht in der normalen Weise von J , M abhängen, die durch die Proportionalität mit

$$F(\lambda) = \lambda^2 f(J, M) + O(\lambda^4), \quad \lambda = \frac{\mu E}{B} \quad (35)$$

gekennzeichnet ist. Der größte derartige Term wurde oben ausgerechnet, nämlich

$$- \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \frac{(2\mu^2 + \mu_1)^2 E^2}{B_e} \cdot g(J, M) \left[1 + O\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right) \right]. \quad (36)$$

* Eine weitere Messung am LiF²¹ läßt sich nicht genau auswerten, da zu viele Daten des Moleküls unbekannt sind. Beim OCS wurde innerhalb der Meßgenauigkeit von 2% kein Isotopieeffekt gefunden²⁶.

²⁶ SHULMAN, R. G., and C. H. TOWNES: Phys. Rev. **77**, 500 (1950).

²⁷ ALTSHULLER, A. P.: J. Chem. Phys. **21**, 2241 L (1953).

Die Funktionen $g(J, M)$, die in (25) gegeben wurde, ist die gleiche, die man für den Einfluß der Elektronen-Polarisierbarkeit erhält. Hier ist nämlich²⁸

$$W = -\frac{1}{2}(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})E^2 g(J, M) - \frac{1}{2}\alpha_{xx}E^2 \quad (37)$$

mit

$$-\frac{1}{2}\alpha_{zz} = e^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | z | n \rangle|^2}{W_0 - W_n} \quad \text{und entsprechend } \alpha_{xx}. \quad (38)$$

In der Tat kann man (36) auch als Schwingungspolarisierbarkeit bezeichnen. Für $\alpha_{zz} - \alpha_{xx} = \alpha$ gibt es bisher eine Mikrowellen-Messung und zwar am OCS²⁸ mit dem Ergebnis $\alpha = 2,4 \pm 3,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ *. Man weiß jedoch aus optischen Daten über eine ganze Reihe einfacher Moleküle Bescheid, α liegt stets bei einigen 10^{-24} cm^3 . Normalerweise ist damit (37) etwa gleich groß wie (36), da E_e^2/ω_e^2 für die betrachteten Moleküle $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ ist, und $(10 \text{ deb})^2/5 \text{ GHz} \cdot h \approx 3,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$ entspricht, so daß die Schwingungspolarisierbarkeit in die Größenordnung 10^{-24} cm^3 kommt. Auch hierzu siehe²⁸.

Verglichen mit dem Stark-Effekt der Rotation $\frac{\mu^2 E^2}{B} \cdot f(J, M)$ sind die Terme (36) und (37) etwa um $E_e^2/\omega_e^2 \approx 10^{-6}$ kleiner. Für TIF erhält man mit $\alpha = 5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ (grobe Schätzung) und $\mu_1/\mu_0 = 6,65$ (Rittnersches Modell) etwa eine Linienverschiebung der $1,0 \rightarrow 1,1$ -Linie um $6 \cdot 10^{-6}$. Dies liegt noch unterhalb der derzeitigen Meßgenauigkeit für Absolutmessungen des Dipolmomentes und fällt bei Relativmessungen, wie sich die Messung von $\Delta^0\mu$ oder $\Delta^1\mu$ darstellen, natürlich heraus. Eine Messung der Polarisierbarkeit mit Radiofrequenz-Methoden verlangt sehr genaue Vergleiche der Stark-Effekte in verschiedenen Rotationszuständen oder Absolutmessungen der Linienverschiebung von $\Delta J = 1$ -Übergängen bei verschiedenen M wie in²⁸.

Ich danke Herrn Professor W. PAUL sehr für seine Förderung dieser Arbeit. Für anregende Diskussionen danke ich den Herren Prof. C.H. TOWNES, Prof. H. MARSCHALL und Dr. G. GRÄFF, letzterem auch für die Mitteilung von Meßwerten vor der Veröffentlichung.

Anhang I

Numerische Berechnung der Matrix V für $\mu E \ll B$.

In einer früheren Arbeit des Verfassers¹³ wurde angegeben, wie man die Stark-Effekt-Energie des starren symmetrischen Kreisel für hohe Feldstärken mittels Kettenbrüchen numerisch auswerten kann, in einem Gebiet also, wo die Störungsrechnung versagt oder zumindest unhandlich wird. Für das zweiatomige Molekül war dieser Kettenbruch schon von LAMB¹² angegeben worden. Hier soll gezeigt werden, daß man auch die Matrix $V_{J'J}(\lambda)$ auf diese Weise berechnen kann. Wi-

* Dieses α schließt die Schwingungspolarisierbarkeit offenbar ein.

²⁸ MARSHALL, S.A., and J. WEBER: Phys. Rev. **105**, 1502 (1957).

gehen aus von Gl. (3) in ¹³. Die Energie η und die Koeffizienten A_κ hängen von M , K und J ab, doch schreiben wir nur den Wert J als Index hin, da das gesamte Problem in M und K diagonal ist. Wir schreiben also η_J und $A_{\kappa J}$. Es ist noch zu beachten, daß in ¹³ die benutzten Eigenfunktionen nicht normiert waren. Zur Berechnung von V müssen jedoch normierte Eigenfunktionen benutzt werden. Wir setzen²⁹

$$p_\kappa^{\alpha\beta} = N_\kappa \cdot P_\kappa^{\alpha\beta}, \quad (N_\kappa)^{-2} = (P_\kappa^{\alpha\beta}, P_\kappa^{\alpha\beta}) = \frac{2^{\alpha+\beta+1} (\kappa + \alpha)! (\kappa + \beta)!}{(2\kappa + \alpha + \beta + 1) n! (\kappa + \alpha + \beta)!}$$

und entsprechend $a_\kappa = A_\kappa / N_\kappa$.

Für die folgenden explizierten Formeln beschränken wir uns des Umfangs wegen auf das zweiatomige Molekül; wir setzen $\alpha = \beta = \tau = |M|$ und $K = 0$. Man erhält dann aus der Rekursion (3) von ¹³ die Rekursionen für die $a_{\kappa J} = \langle \kappa | V | J \rangle$

$$\frac{a_{\kappa, J}}{a_{\kappa-J, J}} = \frac{-\lambda \sqrt{\frac{\kappa(\kappa+2\tau)}{(2\kappa+2\tau+1)(2\kappa+2\tau-1)}}}{\varepsilon_J - (\kappa+\tau)(\kappa+\tau+1) + \lambda \sqrt{\frac{(\kappa+1)(\kappa+2\tau+1)}{(2\kappa+2\tau+3)(2\kappa+2\tau+1)}} \frac{a_{\kappa+1, J}}{a_{\kappa, J}}}$$

und

$$\frac{a_{\kappa, J}}{a_{\kappa+1, J}} = \frac{-\lambda \sqrt{\frac{(\kappa+1)(\kappa+2\tau+1)}{(2\kappa+2\tau+3)(2\kappa+2\tau+1)}}}{\varepsilon_J - (\kappa+\tau)(\kappa+\tau+1) + \lambda \sqrt{\frac{\kappa(\kappa+2\tau)}{(2\kappa+2\tau+1)(2\kappa+2\tau-1)}} \frac{a_{\kappa-1, J}}{a_{\kappa, J}}}$$

Die erste Formel ist für $J > \kappa + \tau$ zu benutzen, die zweite für $J < \kappa + \tau$. In der zweiten Formel ist als Nebenbedingung $a_{\mu, J} = 0$ für $\mu < \tau$ zu verwenden; dies folgt aus $p_\mu^\tau = 0$ für $\mu < \tau$. Aus den nach obigen Formeln erhaltenen Verhältnissen bekommt man durch Normierung $\sum_\kappa a_{\kappa J}^2 = 1$ die einzelnen $a_{\kappa J}$.

Wiederum, wie bei der Energieberechnung in ¹³ ist es möglich, aus dem Kettenbruch für die $a_{\kappa J}$ Reihen in λ zu gewinnen, die man unter erheblich größerem Rechenaufwand auch aus der Störungsrechnung erhält. Dazu muß freilich ε_J als Reihe in λ bekannt sein.

Wir haben noch, um die Güte der Näherungen (23), (24) zu prüfen, die Matrix V für $M = 0$ und $\lambda = 1$ numerisch berechnet, und damit die Ausdrücke (24) ausgerechnet. Es zeigt sich, daß die größten Abweichungen (nämlich für $J = 0$) nur 10% betragen, für $J = 2$ sind die Abweichungen nur noch 5%. Bevor also die Meßgenauigkeit der Polarisationssterme wesentlich gesteigert wird, ist die numerische Rechnung nicht vonnöten.

²⁹ ERDÉLYI, A.: Higher Transcendental Functions, Bd. II, New York 1953.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Hall-Effekt von abschreckend kondensierten Wismutschichten

Von

WERNER BUCKEL

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Durch die Kondensation von Wismutdampf auf eine sehr kalte Unterlage (4°K) kann eine Bi-Modifikation erzeugt werden, die mit scharfer Übergangskurve bei 6°K supraleitend wird. Beim Erwärmen auf etwa 20°K wandelt sich diese eingefrorene Modifikation in das normale Bi-Gitter um, das bis $0,05^{\circ}\text{K}$ keine Supraleitfähigkeit zeigt. An solchen Wismutschichten wird der Hall-Effekt unmittelbar nach der Kondensation und im Verlauf des Temperens beobachtet. Zugleich mit der Umwandlung steigt die Hall-Spannung um 4 Zehnerpotenzen an. Die etwa 10^4 mal kleinere Hall-Spannung der eingefrorenen Modifikation wird mit einer um etwa den gleichen Faktor erhöhten Konzentration der freien Elektronen gedeutet. Die Entstehung einer solchen Bi-Modifikation mit ausgeprägteren metallischen Eigenschaften ist aus dem Gitteraufbau des Wismut verständlich.

§ 1. Einleitung

Bei unseren Untersuchungen zur Supraleitung kondensierter Metallschichten haben wir für das Wismut einen besonders starken Einfluss der abschreckenden Kondensation festgestellt¹. Kondensiert man Bi-Dampf auf eine Unterlage, die bis zu He-Temperaturen abgekühlt ist, so entsteht das Bi in einem sehr gestörten Zustand. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen nur mehr wenige breite Ringe². Dieser Zustand ist jedoch sehr instabil und wandelt sich beim Erwärmen zwischen 10 und 20°K in das normale Bi-Gitter um. Besonders bemerkenswert ist dabei der Befund, daß die bei tiefer Temperatur entstehende Bi-Schicht supraleitend werden kann, während das normale Wismut bis herab zu $0,05^{\circ}\text{K}$ keine Andeutung von Supraleitung zeigt³. Im linken Teil der Fig. 1 ist die scharfe Übergangskurve einer solchen Schicht dargestellt. Im rechten Teil der Fig. 1 ist der Widerstandsverlauf beim Erwärmen der Schicht wiedergegeben. Überraschenderweise ist die Umwandlung vom ungeordneten Zustand (breite Interferenzringe) zum wohlgeordneten Gitter mit einem Widerstandsanstieg verbunden. Dieses Verhalten ist früher mit dem speziellen Gitter des Wismuts, das

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

² BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

³ KÜRTI, N., and F.E. SIMON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 610 (1935).

unter Dichtezunahme und Abnahme des spezifischen Widerstandes schmilzt, in Zusammenhang gebracht worden⁴.

RICHTER und STEEB⁵ haben kürzlich unsere Beugungsaufnahmen vom „amorphen Wismut“^{*} analysiert und gefunden, daß in diesem Zustand die überwiegende Mehrzahl der Bi-Atome ähnlich wie in der Schmelze nach Art eines statistischen Kugelmodells angeordnet ist. Daneben kommen nach dieser Analyse in geringer Anzahl auch Schichtpakete mit einfach kubischer Struktur vor. Gegenüber der kleinen Koordinationszahl des normalen Bi-Gitters liegt also in den abschreckend kondensierten Schichten eine höhere Koordinationszahl und damit tatsächlich eine stark veränderte Nahordnung der Bi-Atome vor. Es ist zu vermuten, daß der beobachtete Widerstandsanstieg mit einer starken Konzentrationsabnahme der freien Ladungen bei der Entstehung des normalen Bi-Gitters verknüpft ist.

Für diese Vermutung sprechen einige Ergebnisse am kompakten Wismut. CHESTER und JONES⁶ fanden, daß auch das kompakte Wismut bei 6° K supraleitend werden kann, wenn es einem sehr hohen allseitigen Druck ($p > 20000$ Atü) ausgesetzt wird. LIKHTER und VERESHCHAGIN⁷ haben den Hall-Effekt an den bei diesen hohen Drucken (bis etwa 30000 Atü) auftretenden Bi-Modifikationen untersucht und gefunden, daß die Hall-Konstante mit wachsendem Druck um mehrere Zehnerpotenzen abnimmt. Die Autoren deuten ihre Ergebnisse mit einer höheren Konzentration der freien Ladungsträger und bezeichnen diese Hochdruckmodifikation des Bi als „wirkliches“ Metall.

Um festzustellen, ob in den abschreckend kondensierten Bi-Schichten tatsächlich die vermutete Konzentrationserhöhung der freien Ladungen vorliegt, und um quantitative Aussagen über ihre Größe zu

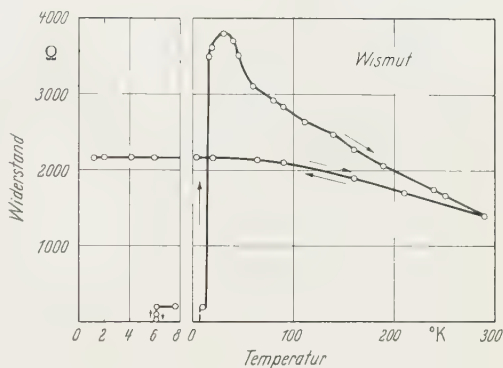


Fig. 1. Elektrischer Widerstand einer Wismutschicht. Kondensationstemperatur 4,2° K; Schichtgeometrie: Länge 10 mm, Breite 1 mm, Dicke etwa 400 Å. \leftarrow Reversible Änderungen; \rightarrow irreversible Änderungen

^{*} Im folgenden wollen wir der Kürze halber den Zustand unserer Schichten unmittelbar nach der Kondensation bei 4° K, in dem das Bi supraleitend werden kann, mit amorph bezeichnen.

⁴ SUHRMANN, R., u. H. SCHNACKENBERG: Z. Physik **119**, 287 (1942).

⁵ RICHTER, H., u. S. STEEB: Naturwiss. **45**, 512 (1958).

⁶ CHESTER, P.F., and G.O. JONES: Phil. Mag. **44**, 1284 (1953).

⁷ LIKHTER, A.I., u. L.F. VERESHCHAGIN: Ž. éksp. teor. Fiz. **32**, 618 (1957).

erhalten, sind in der vorliegenden Arbeit Messungen der Hall-Spannung an solchen Wismutschichten durchgeführt worden. Für diese Untersuchungen muß die Hall-Spannung unmittelbar nach der Kondensation der Schichten bei etwa 4°K und im Verlauf des Temperns gemessen werden⁶.

§ 2. Experimentelle Anordnung

Die Untersuchungen werden in einem kleinen Heliumverflüssiger durchgeführt. Nach der Vorkühlung mit flüssigem Wasserstoff können

in diesem Verflüssiger durch einmalige Expansion (Verfahren nach SIMON) etwa 25 cm^3 flüssiges Helium erzeugt werden. Der untere Teil des Kryostaten und die Anordnung des Schichtträgers sind in Fig. 2a halbschematisch dargestellt. Am unteren Ende des Heliumgefäßes befindet sich ein Kupferrahmen, in dem eine Kupferplatte Cu (gestrichelt gezeichnet) auf- und abgleiten kann. Auf diese Kupferunterlage ist eine kristalline Quarzplatte als Schichtträger aufgepreßt. Den Wärmekontakt zwischen dem Heliumbad und der beweglichen Kupferplatte vermittelt ein aus etwa 100 dünnen Silberfolien (Dicke $0,01 \text{ mm}$) bestehendes

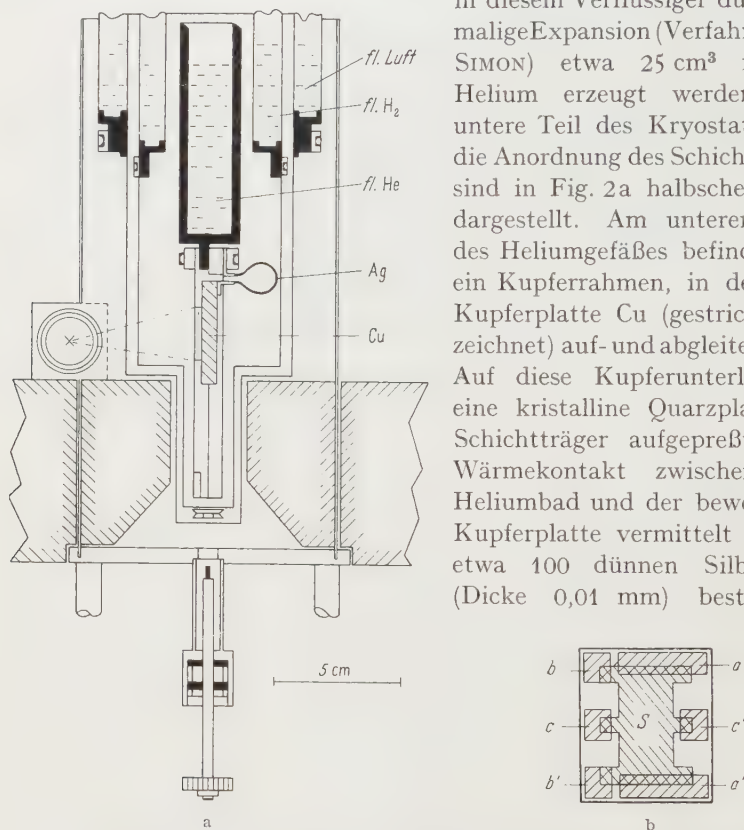


Fig. 2a u. b. a Anordnung der Probe im Kryostaten (schematisch) b Geometrie der Meßschicht und der Goldelektroden. aa' Stromelektroden; bb' Spannungselektroden zur Widerstandsbestimmung; cc' Hall-Elektroden (nat. Größe)

Silberband. Mit Hilfe einer Vakuumdurchführung kann der Schichtträger über die Polschuhe des Magneten gehoben werden. In dieser

⁶ Ein Bericht über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen ist anlässlich der „5. Internat. Conference on Low Temperatures Physics and Chemistry“ in Madison USA, August 1957, gegeben worden.

Stellung ist es möglich, die Meßschicht bei jeder gewünschten Temperatur der Quarzunterlage zwischen 1,5 und 350° K zu kondensieren. Das Metall wird dazu in einem seitlichen Schliffansatz aus einem Wolframband verdampft*.

Die Anordnung der vor dem Einbau der Quarzplatte aufgedampften Goldelektroden ist in Fig. 2b dargestellt. Um eine möglichst gleichmäßige Stromverteilung über die Schichtbreite zu erhalten, sind die Stromelektroden fast über die ganze Schichtbreite ausgezogen. Die Hall-Spannung wird mit einem Dieselhorstschen Kompensationsapparat in Verbindung mit einem hochempfindlichen Galvanometer bestimmt. Etwa auftretende Thermokräfte und Einflüsse der magnetischen Widerstandsänderung sind durch Umpolen des Magnetfeldes eliminiert worden. Die Temperatur der Probe wird mit einem geeichten Thermoresistor** gemessen.

Die Dicke der Schichten wird nach der Methode von TOLANSKY bestimmt. Dieses Verfahren liefert eine optische Schichtdicke. Die Eichung des Magnetfeldes erfolgt in der üblichen Weise mit Hilfe einer Hall-Sonde aus Indiumantimonid.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse

In Fig. 3a und b ist das Verhalten des elektrischen Widerstandes und der Hall-Spannung einer bei 4,2° K kondensierten Wismutschicht dargestellt. Das Widerstandsverhalten entspricht ganz dem bereits früher beobachteten (Fig. 1). Zusammen mit dem starken irreversiblen Anwachsen des Widerstandes bei etwa 14° K tritt ein Anstieg der Hall-Spannung um mehrere Größenordnungen auf (logarithmischer Ordinatenmaßstab in Fig. 3b). Auch beim weiteren Erwärmen steigt die Hall-Spannung zunächst noch an und durchläuft bei etwa 60° K ein flaches Maximum. Bei Zimmertemperatur wird ein Wert erreicht, der bei Umrechnung auf die gleiche Dicke nur um den Faktor 1,8 kleiner ist als der an einer polykristallinen Bi-Platte des gleichen Materials gemessene (Fig. 5). Ein erneutes Abkühlen auf Heliumtemperaturen (gestrichelte Kurve) ergibt einen beträchtlichen reversiblen Anstieg der Hall-Spannung. Die Richtung von U_{Hall} entspricht einem überwiegend von Elektronen getragenen Leitungsmechanismus.

Um die große Änderung der Hall-Spannung bei der Umwandlung des amorphen Wismuts darzustellen, ist in Fig. 3b ein logarithmischer Ordinatenmaßstab gewählt worden. Die Tempererscheinungen innerhalb

* Verwendet wird Wismut reinst, arsenfrei der Firma Merck.

** Kohlewiderstand der Firma Erie Resistor Comp. London. R_{273} etwa 100 Ω .

des normalen Bi-Gitters werden jedoch bei linearem Auftragen von U_{Hall} deutlicher sichtbar. Die Fig. 4 zeigt eine solche Darstellung. Bei ersten Erwärmen der Schicht nach der Kondensation bei $4,2^\circ \text{K}$ wird die ausgezogene Kurve erhalten. Die mit dem Temperprozeß verknüpften Änderungen sind irreversibel. Bei einigen Zwischentemperaturen ist die Erwärmung unterbrochen und die Probe erneut abgekühlt worden.

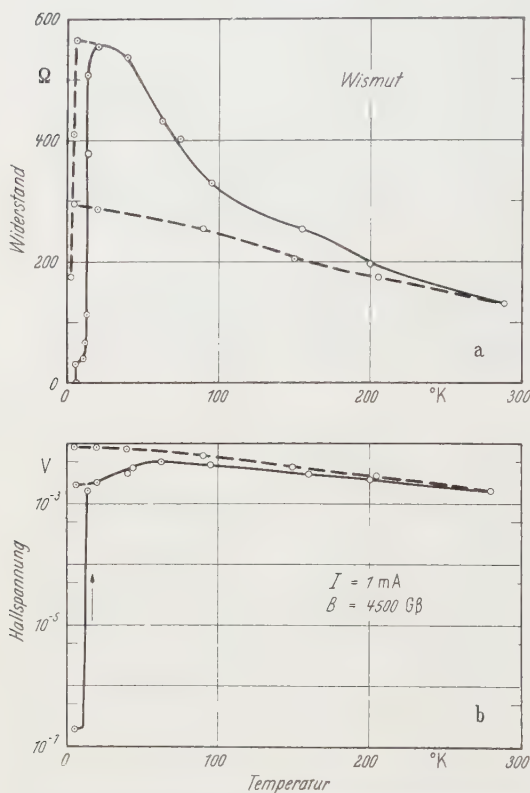


Fig. 3a u. b. Elektrischer Widerstand und Hall-Spannung einer Wismutschicht. Kondensationstemperatur $4,2^\circ \text{K}$. Schichtdicke etwa 650 \AA

Die dabei auftretenden reversiblen Änderungen der Hall-Spannung werden von den gestrichelt gezeichneten Kurven wieder gegeben.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen, sind jeweils mehrere Schichten bei gleicher Aufdampfungs- und mit nahezu gleicher Schichtdicke untersucht worden. Dabei hat sich eine sehr gute Übereinstimmung der Beobachtungen an verschiedenen Proben ergeben. In Fig. 4 sind z.B. die Meßergebnisse von zwei weiteren Schichten eingetragen. Lediglich im Bereich zwischen 20 und 90°K , in dem anschließend an die Umwandlung noch besonders starke Veränderungen ablaufen, treten Unterschiede auf. Dies ist nicht verwun-

derlich, wenn man bedenkt, wie stark derartige Tempervorgänge von den Bedingungen zur Keimbildung beeinflußt werden.

Wie durch Elektronenbeugungsaufnahmen nachgewiesen worden ist, entsteht bei Kondensationstemperaturen über etwa 20°K das normale Bi-Gitter. Für solche Schichten wird demnach die mit der Umwandlung verknüpfte starke Änderung der Hall-Spannung nicht beobachtet. Es zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Einfluß der Entstehungstemperatur der Schichten auf die Größe der Hall-Spannung. Mit wachsender

Kondensationstemperatur werden unter vergleichbaren Bedingungen* abnehmende Werte der Hall-Spannung beobachtet. Die bei 290°K entstandenen Schichten zeigen sogar eine Vorzeichenumkehr von U_{Hall} . Auch dieses Verhalten ist an mehreren Schichten reproduzierbar erhalten worden. Da jedoch das Hauptinteresse bei diesen Untersuchungen der supraleitenden Modifikation des Wismuts gegolten hat, sind die Erscheinungen bei höheren Aufdampftemperaturen nicht eingehender untersucht worden.

Auch die Schichtdicke hat einen deutlichen Einfluß auf die Größe der Hall-Konstanten nach der Umwandlung. Schichten mit einer Dicke von etwa $25\text{ m}\mu$ ergeben unter sonst vergleichbaren Bedingungen kleinere Werte von U_{Hall} als dickere Schichten. Durch die Untersuchung von Schichten mit verschiedener Dicke ist es auch möglich gewesen, sicherzustellen, daß der steile Anstieg der Hall-Spannung durch die Umwandlung bedingt wird.

In dünnen Filmen ($d < \text{etwa } 25\text{ m}\mu$) wird nämlich der amorphe Zustand, wahrscheinlich durch Einflüsse der Unterlage (Adhäsionskräfte und kondensierte Restgasschichten) bis zu etwas höheren Temperaturen stabilisiert. Stets ist dabei die charakteristische Änderung von U_{Hall} zusammen mit dem steilen Widerstandsanstieg zu beobachten.

§ 4. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Diskussion der Ergebnisse des vorangehenden Paragraphen werden wir versuchen müssen, aus den beobachteten Änderungen der Hall-Spannung Aussagen über eventuell vorliegende Veränderungen in den Konzentrationen der freien Ladungsträger zu erhalten. Wegen der sich kompensierenden Beiträge von Elektronen und Defektelektronen zur Hall-Spannung sind eindeutige Aussagen dieser Art nur unter Zusatzannahmen oder in besonders günstig gelagerten Fällen möglich.

* Vergleichbare Bedingungen liegen bei gleicher Schichtdicke, gleicher Magnetfeldstärke und gleichem Belastungsstrom vor.

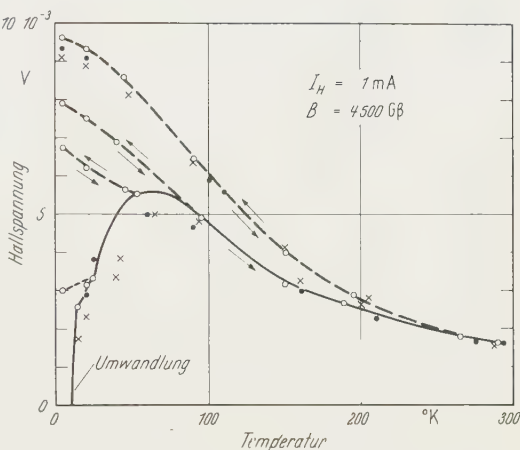


Fig. 4. Hall-Spannung von Wismutschichten nach der Umwandlung. Kondensationstemperatur einheitlich $4,2^\circ\text{K}$. $\circ-\circ-\circ$ Schichtdicke etwa 680 Å ; $\bullet-\bullet-\bullet$ Schichtdicke etwa 700 Å ; $\times-\times-\times$ Schichtdicke etwa 650 Å (Schicht von Fig. 3)

In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei der beobachteten Umwandlung des Bi vom amorphen Zustand (mit Supraleitung) zum normalen, nicht supraleitenden Kristallgitter sehr günstig. Hier erlauben uns die Ergebnisse der Hall-Spannungsmessung zusammen mit den Beobachtungen der Leitfähigkeit einen ziemlich sicheren Schluß auf die Konzentration der Ladungsträger im amorphen Wismut. Die an dieser Modifikation beobachtete Hall-Spannung ist unter vergleichbaren Bedingungen um einige Größenordnungen kleiner als für kompaktes Material und getemperte Schichten. Dieser Befund ist am einfachsten damit zu deuten, daß im amorphen Bi eine wesentlich höhere Konzentration von freien Elektronen vorliegt als im normalen Bi-Gitter, das ja im Vergleich zu anderen Metallen eine sehr geringe Ladungsträgerdichte aufweist. Wie wir im folgenden zeigen werden, spricht eine Reihe von weiteren Argumenten für diese Deutung.

So führt auch der beobachtete starke Anstieg des elektrischen Widerstandes bei der Umwandlung zu der Annahme einer sehr viel höheren Konzentration der freien Ladungen im amorphen Wismut. Der kleinere Widerstand der amorphen Schicht kommt dadurch zustande, daß die zweifellos geringere Beweglichkeit im amorphen Zustand mehr als kompensiert wird durch die höhere Konzentration. Nach Fig. 3 erhalten wir für die amorphe Schicht eine Hall-Konstante $R_H = -2,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{Ampsec}$. Dieser Wert von R_H liegt in der gleichen Größenordnung wie die an guten Metallen (Cu oder Au) beobachteten. Das negative Vorzeichen deutet überwiegende Elektronenleitung an. Unter der stark vereinfachenden Annahme reiner Elektronenleitung ergibt sich aus $R_H = \frac{1}{n \cdot e}$ eine Elektronenkonzentration $n = 2,1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Demgegenüber finden wir nach Erwärmen der Schicht bei 300° K ein $R_H = -2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{Ampsec}$ und für eine polykristalline Bi-Platte des gleichen Materials nach Fig. 5 ein $R_H = -3,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{Ampsec}$. Wir haben also nach den Hall-Spannungsmessungen im amorphen Bi eine Elektronenkonzentration anzunehmen, die etwa um den Faktor 10 größer ist als im normalen kompakten Wismut.

Um auch aus der Widerstandsmessung Aussagen über die Konzentration der Ladungsträger zu gewinnen, müssen wir zunächst versuchen abzuschätzen, wie groß die Beweglichkeit der freien Ladungen in einem derart röntgenamorphen Material ist. Dazu fassen wir den amorphen Zustand in grober Näherung als eine eingefrorene Schmelze auf. Für die Beweglichkeit können wir dann einen Wert annehmen, wie er in den Schmelzen guter Metalle (Cu oder Au) vorliegt. Mit einer Beweglichkeit von $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Voltsec}$ erhalten wir aus dem spezifischen Widerstand der amorphen Schichten eine Ladungsträgerdichte von $1,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Wenn dieser Wert auch etwa zehnmal kleiner ist als der

aus der Hall-Spannung erhaltene*, so liefern doch beide Abschätzungen die Größenordnung der Ladungsträgerkonzentration, wie sie in den typischen Metallen vorliegt.

Auch eine Untersuchung der optischen Absorption und Reflexion abschreckend kondensierter Bi-Schichten, die am hiesigen Institut von J. HASSE durchgeführt worden ist⁹, zeigt deutlich eine höhere Ladungsträgerdichte im amorphen Bi.

Die Entstehung einer amorphen Modifikation mit höherer Dichte der freien Elektronen ist auch nach dem Gitteraufbau des Wismuts verständlich. Das rhomboedrische Gitter des Bi zeigt eine deutliche Schichtenstruktur¹⁰. In den etwas gefalteten Schichten hat jedes Bi-Atom drei nächste Nachbarn (Abstand $3,10 \text{ \AA}$). Der Abstand zum nächsten Atom einer benachbarten Schicht ist etwas größer ($3,47 \text{ \AA}$). Innerhalb der Schichten ist die Bindung homöopolar, und nur zwischen den Schichten treten metallische Bindungskräfte auf¹¹. Auch die kleine Koordinationszahl des Bi-Gitters deutet auf stark homöopolare Bindungskräfte hin. Mit dem großen Anteil homöopolarer Bindung hängt die geringe Dichte der freien Elektronen im normalen Wismut zusammen. Hinsichtlich seiner Bindungskräfte und damit auch seines Elektronenhaushaltes zeigt das Wismut schon sehr viel Verwandtschaft zu den rein homöopolar gebundenen Halbleitern Germanium und Silizium.

Treffen nun bei der abschreckenden Kondensation die Atome des Metaldampfes auf die sehr kalte Unterlage, so werden sie praktisch in der beim Auftreffen entstehenden Modifikation eingefroren. Sicher sind größere Verrückungen nicht mehr möglich. Man kann erwarten, daß dabei in kleinen Bereichen, also hinsichtlich der Nahordnung, Konfigurationen entstehen, die einer dichtesten Kugelpackung gleichen. Nun ist aber die dichteste Kugelpackung die für die metallische Bindung charakteristische Atomanordnung. Die homöopolaren Bindungskräfte dagegen bedingen kleine Koordinationszahlen. Zum Aufbau solcher homöopolar gebundener Strukturen sind gegenüber der dichtesten Packung, die beim Aufdampfen bevorzugt entstehen sollte, noch größere Verrückungen und Umgruppierungen erforderlich. Es ist demnach zu erwarten, daß ganz allgemein mit wachsendem Anteil an homöopolarer Bindung das Kristallwachstum bei abschreckender Kondensation

* Offenbar liegt auch im amorphen Bi ein Anteil von Defektleitung vor, deren kompensierender Beitrag zur Hall-Spannung die kleinen Werte von R_H bedingt.

⁹ HASSE, J.: Dissertation (erscheint demnächst).

¹⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I, Teil 4, S. 19. 1955.

¹¹ CHARLES S. BARRETT: Structure of Metals, 2. Ausgabe, S. 217. London: McGraw-Hill Publishing Company LTD 1952.

erschwert wird. Die experimentellen Erfahrungen bestätigen diese Regel. Das Germanium z.B., dessen Gitter rein homöopolar aufgebaut ist, entsteht aus der Dampfphase selbst bei Zimmertemperatur in einer amorphen Modifikation, die erst oberhalb 400°C in die Diamantstruktur übergeht. Erst bei dieser Temperatur reicht offenbar die thermische Bewegung aus, um die zum Aufbau dieser Struktur nötigen Verrückungen ablaufen zu lassen. Die typischen Metalle dagegen entstehen auch bei sehr tiefen Temperaturen der Unterlage (etwa 4°K) sofort in ihrer normalen Gitterstruktur¹². Die Metalle As, Sb und Bi stehen an der Grenze zwischen den Halbleitern und den Metallen. As und Sb werden bei der Kondensation noch sehr leicht amorph erhalten. Das reine Bi dagegen kann nur bei sehr tiefer Temperatur der Unterlage im amorphen Zustand eingefroren werden*. In diesem eingefrorenen Zustand liegen nun die Bi-Atome wenigstens in der Nahordnung in einer Konfiguration, die der typischen Metallstruktur sehr viel näher steht als dem normalen Bi-Gitter. Die von RICHTER und STEEB⁵ durchgeführte harmonische Analyse unserer Beugungsaufnahmen hat Atomverteilungskurven der kubischen Struktur ergeben. Es ist sehr nahelegend, das Auftreten der höheren Elektronenkonzentration damit zu erklären, daß im amorphen Zustand des Bi die homöopolaren Bindungskräfte noch nicht ausgebildet sind und dafür in diesem Zustand viel ausgeprägtere metallische Bindung vorliegt. Die Fähigkeit, supraleitend zu werden, hängt offenbar mit dieser höheren Konzentration der freien Elektronen zusammen.

Eine wertvolle Ergänzung dieser Vorstellungen kann aus einem Vergleich der hier gefundenen Eigenschaften von abschreckend kondensierten Schichten mit dem schon eingangs erwähnten Verhalten des Bi unter hohem Druck ($p > 20000\text{ Atü}$) gewonnen werden. CHESTER und JONES⁶ haben gefunden, daß Wismut unter hohem Druck zum Supraleiter mit einer Übergangstemperatur von etwa 6°K wird. LIKHTER und VERESHCHAGIN⁷ haben die elektrische Leitfähigkeit und den Hall-Effekt bis zu Drucken von 30000 Atü untersucht. Dabei sind mit wachsendem Druck zwei Umwandlungen in andere Modifikationen (Bi II und Bi III) aufgetreten. Gleichzeitig nimmt mit wachsendem Druck die Hall-Konstante stark ab und erreicht im Bi III einen konstanten Wert, der um drei Größenordnungen kleiner ist als für Bi unter Normalbedingungen. Zunächst ist damit gezeigt, daß auch die durch hohen Druck erzeugte, supraleitende Modifikation des Bi, wie unsere Schichten, eine um Größenordnungen kleinere Hall-Konstante aufweist. Unter diesen hohen Drucken bricht offenbar die normale Gitterstruktur zusammen,

* Inwieweit für die Stabilisierung des amorphen Zustandes beim Bi noch Spuren von Restgasen verantwortlich sind, muß offenbleiben.

¹² BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

und es entsteht eine metallischere Konfiguration. Danach besteht wohl kein Zweifel, daß die bei der abschreckenden Kondensation erzeugte Bi-Modifikation mit der unter hohem Druck entstehenden wenigstens hinsichtlich des Elektronenhaushaltes identisch ist.

Schließlich muß erwähnt werden, daß sich die Eigenschaft des Bi, bei dichter Packung eine höhere Konzentration der Ladungsträger zu besitzen, schon beim Schmelzen zeigt. Das Bi schmilzt unter Dichtezunahme und Widerstandsabnahme. Die zweifellos geringere Beweglichkeit in der Schmelze muß durch eine in der Flüssigkeit auftretende erhöhte Zahl von freien Ladungen mehr als kompensiert werden. Die Untersuchung des Hall-Effektes an geschmolzenem Bi von RAUSCH VON TRAUBENBERG hat schon 1905 gezeigt, daß die Hall-Spannung beim Schmelzen um Größenordnungen abnimmt¹³. Auch ist schon sehr frühzeitig darauf hingewiesen worden, daß das flüssige Wismut in mancher Weise nicht das anormale Verhalten des kristallinen Bi zeigt¹⁴.

Nach diesen Ausführungen können wir als ziemlich sicheres Ergebnis für unsere amorphen Wismutschichten zusammenfassen: Durch die abschreckende Kondensation entsteht eine Bi-Modifikation mit kubischer Struktur der Nahordnung. Die im normalen Bi-Gitter vorhandenen homöopolaren Bindungen sind nicht, die metallischen Bindungen dagegen stärker ausgebildet. Dadurch wird die sehr viel höhere Konzentration der freien Elektronen bedingt. Das Bi ist in dieser Modifikation als gutes Metall zu bezeichnen, das lediglich in sehr feinkristallinem Zustand vorliegt.

Zum Schluß dieser Diskussion soll noch kurz auf die beim Tempern des normalen Bi-Gitters beobachteten Veränderungen der Hall-Spannung eingegangen werden. Die elektrischen Eigenschaften von Bi-Aufdampfschichten sind mehrfach eingehend untersucht worden^{15,16}. Danach zeigen reine Bi-Schichten auch nach dem Tempern auf etwa 300° K in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen einen ausgeprägten reversiblen Widerstandsanstieg beim erneuten Abkühlen. Selbst Erwärmen auf etwa 500° K genügt nicht, um in solchen Schichten die normale metallische Temperaturabhängigkeit des Widerstandes herzustellen. Erst nach dem Aufschmelzen* solcher Schichten wird ein positiver Temperaturkoeffizient beobachtet.

* Zwischen Wismutoxydhäutchen gelingt das Aufschmelzen, ohne daß die Geometrie der Schichten wesentlich zerstört wird.

¹³ RAUSCH VON TRAUBENBERG, H.: Ann. d. Physik **17**, 78 (1905).

¹⁴ MEISSNER, W.: WIEN-HARMS Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XI/2, S. 361. 1935.

¹⁵ COLOMBANI, A., and P. HUET: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 755 (1957).

¹⁶ SUHRMANN, R., u. H.-G. WUTKE: Z. Elektrochem. **59**, 379 (1955).

In Anlehnung an das Verhalten von Bi-Kristallen mit geringer Bleizusatz¹⁷ deuten SUHRMANN und WUTTKE den Temperaturverlauf des Widerstandes ihrer Schichten mit einem Leitungsmechanismus, wie er in Halbleitern vorliegt. Der von uns beobachtete Anstieg der Hall-Spannung mit abnehmender Temperatur kann in diesem Bild zwanglos mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration erklärt werden.

Da Elektronenbeugungsaufnahmen gezeigt haben, daß nach der Durchlaufen der Umwandlung in den Schichten das normale Bi-Gitter

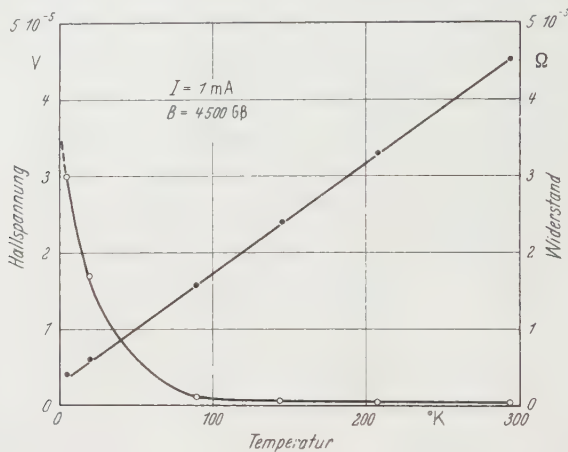


Fig. 5. Elektrischer Widerstand (—●—●—●—) und Hall-Spannung (---○---○---○---) einer polykristallinen Wismutplatte. Länge 10,8 mm, Breite 7,2 mm, Dicke 0,45 mm

vorliegt, soll das Verhalten der getemperten Schichten noch mit den von kompaktem, aus der Schmelze kristallisiertem Wismut verglichen werden. Dazu sind in Fig. 5 die Werte der Hall-Spannung und des elektrischen Widerstandes dargestellt, wie sie an einer polykristallinen Bi-Platte unseres Versuchsmaterials beobachtet worden sind. Der Widerstandsverlauf ist metallisch. Die Hall-Spannung nimmt besonders unterhalb von 90° K stark zu. Demgegenüber ist bei den getemperten Schichten (Fig. 4) der Anstieg der Hall-Spannung wesentlich geringer. Im Verlauf des Temperns nimmt jedoch die Hall-Spannung bei tiefer Temperatur irreversibel zu, verändert sich also in Richtung zum kompakten Material hin.

Die in den Schichten auch nach dem Tempern auf Zimmertemperatur verbleibenden Störungen zeigen beim Wismut einen sehr viel stärkeren Einfluß (negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes) als bei den guten Metallen. Dies erklärt sich wieder aus den extremen Verhältnissen

¹⁷ THOMPSON, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **155**, 111 (1935).

im Elektronenhaushalt des Wismuts. Nach HEINE¹⁸ hat man im Wismut etwa $1,5 \cdot 10^{-5}$ freie Elektronen pro Atom und eine ungefähr gleich große Zahl von Defektelektronen anzunehmen. Diese geringen Ladungsträgerkonzentrationen können, wie bei den typischen Halbleitern, auch durch geringe Konzentrationen von Gitterstörungen stark beeinflußt werden. Eine eingehendere Diskussion der Hall-Spannung von getemperten Bi-Schichten kann hier nicht gegeben werden, da im Rahmen dieser Untersuchung der amorphen, supraleitenden Modifikation nicht genügend systematische Messungen an getemperten Schichten durchgeführt worden sind.

Herrn Professor Dr. R. HILSCH darf ich für die stete Unterstützung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Herrn Professor Dr. H. RICHTER danke ich für viele wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit der Struktur der Aufdampfschichten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Komitee der Research Corporation bin ich für die großzügige Bereitstellung von Geräten für diese Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁸ HEINE, V.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **69**, 513 (1956).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien

Änderung der Elektronenstruktur des Aluminiums durch α -Bestrahlung

Von

W. KAPP und F. STANGLER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Januar 1959)

Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums wird durch Korpuskularbestrahlung vermindert. Durch Anwendung der in der Elektronentheorie der Metalle für ein Zweibändermodell angegebenen Formeln gelingt es, aus der Hall-Konstante bei einem Magnetfeld H , der Hall-Konstante für $H=0$ und der elektrischen Leitfähigkeit die Anzahlen und Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern, sowie deren partielle Leitfähigkeiten zu berechnen. Die durch Korpuskularbeschuss in Metallen hervorgerufenen Änderungen sind bei Zimmertemperatur einer sehr raschen Erholung unterworfen. Es muß daher sowohl die Bestrahlung als auch die Messung von Hall-Konstante und Leitfähigkeit in einem Tieftemperaturbad, in unserem Fall flüssige Luft, vorgenommen werden. Eine entsprechende experimentelle Anordnung wird beschrieben. Als Korpuskularstrahlquelle stand der α -Strahler Po^{210} zur Verfügung. Nach 90stündiger Bestrahlung zeigte sich eine Abnahme der Hall-Konstante um 0,9% und der elektrischen Leitfähigkeit um 5,3%. Die Leitfähigkeitsabnahme des Aluminiums durch α -Bestrahlung erklärt sich zu ihrem größeren Teil aus einer Abnahme der Elektronenbeweglichkeit, zu einem kleinen Teil aus einer Verringerung der Anzahl der Löcher.

1. Einleitung

Ein Festkörper, der dem Einfluß einer Korpuskularstrahlung unterworfen wird, erleidet dabei strukturelle Veränderungen, die sich auf seine physikalischen und technologischen Eigenschaften auswirken. In letzter Zeit wurde dieses Problem von einer größeren Zahl von Autoren einer genaueren Untersuchung unterzogen, da bei der hohen Dosisleistung der Reaktoren die Veränderungen an den Werkstoffen zu erheblichen Schwierigkeiten führen können.

Geladene Teilchen entsprechender Energie, etwa α -Teilchen, dringen in das Kristallgitter ein und können ihre Energie nun auf die verschiedenste Weise verlieren. Bei Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Gitteratome kommt es zu Ionisation und Anregung. Bei α -Teilchen geht der größte Teil der Energie auf diese Art verloren. Durch die elektrische Leitfähigkeit der Metalle kommt es jedoch dabei zu keiner Änderung der physikalischen Eigenschaften. Durch elastischen Zusammenstoß der hineingeschossenen Teilchen mit den Gitteratomen selbst wird das Gitter zu Schwingungen angeregt, was einer lokalen Temperaturerhöhung gleichkommt. Ist die durch den Stoß übertragene Energie größer als

die Bindungsenergie des Gitters, so können Gitteratome von ihren Plätzen entfernt werden, wodurch Leerstellen entstehen. Reicht die Energie eines herausgeschossenen Teilchens aus, so kann es seinerseits weitere Leerstellen schaffen, bis es schließlich eine metastabile Lage an einem Zwischengitterplatz einnimmt. Ein Paar von Leerstelle und Zwischengitterplatz nennt man Frenkel-Defekt. Im Falle des von uns untersuchten Metalls Aluminium erzeugt ein α -Teilchen von 5,4 MeV etwa 60 solcher Frenkel-Defekte¹. Die Dichte dieser Defekte entlang der Bahn des eingeschossenen α -Teilchens ist nicht gleichmäßig, sondern ist am Ende der Bahn besonders hoch. Wenn dort die Energie des stoßenden Teilchens jedoch nicht mehr zur Bildung von Frenkel-Defekten ausreicht, dann ist sie immerhin noch zur Anregung von Gitterschwingungen ausreichend, die durch Dämpfung in Wärme umgewandelt, Anlaß zu einer relativ großen lokalen Temperaturerhöhung bieten. Man kann dort infolge der schroffen Abkühlung durch das umgebende Material zusätzlich Versetzungen annehmen. Eine weitere Möglichkeit des Energieverlustes der hineingeschossenen α -Teilchen ist die Bildung von Fremdatomen durch Kernreaktion mit den Gitteratomen. Bei Aluminium führte dies bei der von uns angewandten Dosis zur Bildung von $4 \cdot 10^{-7}$ Atomprozent Si^{30} (Abschätzung nach LINTNER und SCHMID¹). Diese Zahl von Fremdatomen kann gegenüber den natürlichen Verunreinigungen als verschwindend klein betrachtet werden.

Durch die thermischen Schwingungen des Gitters haben Atome an Zwischengitterplätzen die Möglichkeit, wieder in Löcher zu gelangen. Das heißt, die Frenkel-Defekte rekombinieren, und der Kristall erholt von den Folgen der Bestrahlung. Die Geschwindigkeit dieser Erholung wächst mit zunehmender Temperatur. Man muß daher Untersuchungen von Strahleneinwirkung auf Metalle bei möglichst tiefen Temperaturen durchführen.

Eine der Eigenschaften von Metallen, die durch Bestrahlung verändert werden, ist die elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Bestrahlungsdosis im allgemeinen abnimmt. Im Falle des Aluminiums wurde die leitfähigkeitsvermindernde Wirkung der α -Strahlung von MARTIN u. Mitarb. nachgewiesen². Für das Verständnis dieser Erscheinung wäre es wichtig zu erfahren, auf welche Weise diese Änderung erfolgt. Die Elektronentheorie der Metalle bietet hiezu eine Möglichkeit; sie erlaubt es nämlich, z.B. aus Hall-Konstante und elektrischer Leitfähigkeit, Anzahlen von Ladungsträgern und deren Beweglichkeiten zu

¹ LINTNER, K., u. E. SCHMID: *Ergebn. exakt. Naturw.* **28**, 302 (1955). — *Nukleonik* **1**, 29 (1958).

² MARTIN, A.B., S.B. AUSTERMAN, R.R. EGGLESTON, J.F. MCGEE u. M. TARPINIAN: *Phys. Rev.* **81**, 664 (1951). — US AEC Document NAA-SR-75 (1951).

berechnen. Untersuchungen dieser Art wurden an Halbleitern von LARK-HOROVITZ u. Mitarb. durchgeführt^{3, 5}. Es stellte sich dabei heraus, daß die Widerstandsänderung durch Bestrahlung bei Halbleitern hauptsächlich auf eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden kann.

2. Theoretische Grundlagen

Das von uns untersuchte Metall Aluminium besitzt drei Valenzelektronen, die auf zwei Energiebänder aufgeteilt sind. Es ist daher notwendig, die für ein Zweibändermodell gültigen Formeln für die Berechnung heranzuziehen. Die Größe der Hall-Konstante ist bei sehr starken Magnetfeldern nicht mehr feldunabhängig. Bei tiefen Temperaturen ist diese Abhängigkeit schon bei geringeren Magnetfeldstärken meßbar. Nach WILSON⁶ erhalten wir für die Hall-Konstante als Funktion des Magnetfelds:

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \frac{\sigma_1^2 - \sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \div \left(\frac{H}{e} \right)^2 \frac{n_1 - n_2}{n_1^2 \cdot n_2^2} \cdot \sigma_1^2 \sigma_2^2 \quad (1)$$

(n_1 Anzahl der Elektronen, σ_1 Leitfähigkeit der Elektronen, n_2 Anzahl der Löcher, σ_2 Leitfähigkeit der Löcher, e elektrisches Elementarquantum, H Magnetfeld).

Bei bekanntem Verlauf der Hall-Konstante mit der Stärke des Magnetfelds läßt sich die Hall-Konstante für $H=0$ extrapolieren. Gl. (1) vereinfacht sich dann zu:

$$R_{H=0} = - \frac{1}{e} \cdot \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (2)$$

Die Gesamtleitfähigkeit σ ist durch die Summe der Partialleitfähigkeiten gegeben:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (3)$$

Wie schon erwähnt, besitzt Aluminium drei Valenzelektronen. Die erste Brillouinzone eines k. flz. Metalls bietet Platz für zwei Elektronen. Die zweite Brillouinzone ist mit dem einen restlichen Elektron nicht gefüllt. Wir haben also ein Leitungselektron. Wenn nun in der ersten Zone ein Bruchteil δ an Elektronen fehlt, also δ Löcher auftreten, so

³ LARK-HOROVITZ, K.: In *Semiconducting Materials*, p. 47. New York: Academic Press 1951.

⁴ FAN, H. Y., and K. LARK-HOROVITZ: Report of the Conference on defect in Crystalline Solids. Phys. Soc. Lond. 1954.

⁵ FAN, H. Y., u. K. LARK-HOROVITZ: Report of the International Conference on Semiconductors and Phosphors. Garmisch-Partenkirchen, Germany 1956.

⁶ WILSON, A. H.: *The Theory of Metals*. Cambridge: Cambridge University Press 1953.

muß dieser Bruchteil δ in der zweiten Zone zusätzlich in Erscheinung treten. In der ersten Zone sind also δ Löcher und in der zweiten $(1 + \delta)$ Elektronen pro Atom. Die Anzahl n_1 der Elektronen pro cm^3 ergibt sich also zu:

$$n_1 = (1 + \delta) l, \quad (4)$$

die der Löcher n_2 als

$$n_2 = \delta \cdot l \quad (l \text{ Anzahl der Atome Al pro } \text{cm}^3).$$

Da die Größen R_H , $R_{H=0}$, H und σ meßbar sind, läßt sich das Gleichungssystem mit den vier Unbekannten n_1 , n_2 , σ_1 und σ_2 nun lösen. Die Beweglichkeiten sind gegeben als:

$$b_1 = \frac{\sigma_1}{e \cdot n_1} \quad b_2 = \frac{\sigma_2}{e \cdot n_2}. \quad (5)$$

Der Wert für $R_{H=0}$ wurde einer Arbeit von BOROWIK⁷ entnommen, der die Feldstärkeabhängigkeit der Hall-Konstante bei einer Temperatur von 78°K untersucht hat. Hierbei ergab sich ein nur relativ schwacher linearer Anstieg der Hall-Konstante mit zunehmender Feldstärke. Die vernachlässigende Annahme scheint daher vertretbar, daß das Verhältnis R_H zu $R_{H=0}$ durch die bei uns etwas höhere Versuchstemperatur von 90°K keine wesentliche Änderung erfährt.

3. Experimentelle Anordnung

Als Korpuskularstrahlquelle stand Po^{210} mit einer α -Strahlenergie von 5,4 MeV in einer Stärke von 52 mC zur Verfügung. Um möglichst die ganze Reichweite der α -Strahlen im Inneren der Probe zu haben,

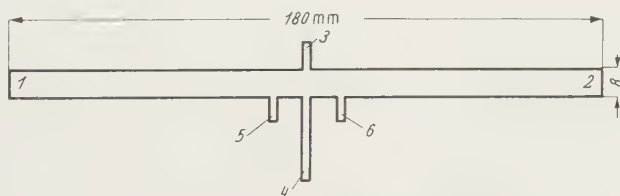


Fig. 1. Probenform

betrug die Probenstärke nur 25μ . Die bei einer Bestrahlungsdauer von 90 Std erreichte Dosis betrug etwa $2 \cdot 10^{14}$ α -Teilchen pro cm^2 .

Fig. 1 zeigt die Form der untersuchten Proben, die in einem Stück aus Folien herausgeschnitten wurden. Hall-Konstante und Leitfähigkeit wurden an ein- und derselben Probe gemessen. Der Hauptstrom durchfließt die Probe der Länge nach von 1 nach 2. Die Potentialelektroden für die Widerstandsmessung sind 5 und 6. Die Hall-Spannung wird an

⁷ BOROWIK, E. S.: J. Eksp. Teor. Phys. USSR. **23**, 83 (1952).

den Elektroden 3 und 4 abgenommen. Um die bei Magnetfeldschwankungen im Hall-Spannungsmeßkreis auftretenden Induktionsspannungen, die das empfindliche Meßgalvanometer gefährden, auszuschließen, ist die Anschlußfahne 4 so lange gehalten, daß sie als Kompensationsschleife unter der Probe durchge-

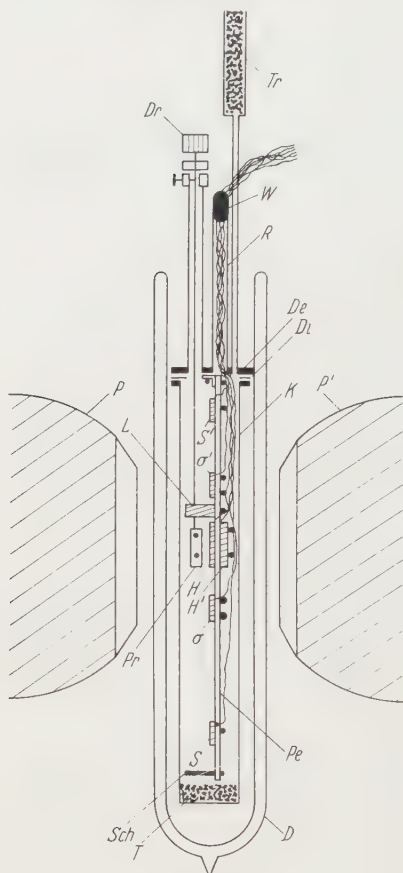


Fig. 2. Anordnung der Probe

führt und unterhalb der Elektrode angeschlossen werden kann. Dies ist außerdem deshalb günstig, da die Hall-Spannungsanschlüsse zur Vermeidung störender Sekundäreffekte am gleichen Platz im Magnetfeld angebracht werden können. Zur Vermeidung von Thermospannungen bestanden die Ableitungen von der auf tiefer Temperatur befindlichen Probe ebenfalls aus Aluminium. Die Umklemmung auf die kupfernen Meßleitungen erfolgte in einem in einiger Entfernung angebrachten Ölbad, das sich auf Zimmertemperatur befand. Fig. 2 zeigt die Anordnung der Probe im Temperaturbad zwischen den Polschuhen P und P' des Elektromagneten. Zur Verfügung stand uns ein Elektromagnet nach WEISS mit wasserdurchflossenen Erregerspulen. Der Durchmesser des planen Teiles der Polschuhe betrug 60 mm, die Poldistanz 61 mm. Da das Poloniumpräparat Pr kein direktes Eintauchen in flüssige Luft verträgt, mußte der Probenhalter P in einer Messingküvette K untergebracht werden, die, um möglichst an-

Volumen zu sparen, elliptischen Querschnitt besaß. Der abnehmbare Deckel De ist unter Zwischenlage einer Kartondichtung Di mit dem Unterteil verschraubt. Vor der Mitte der Probe ist das Präparat Pr so drehbar angebracht, daß die Bestrahlung durch Drehen des Knopfes D unterbrochen werden kann. Bestrahlt wird das zwischen den Widerstandselektroden σ und σ' liegende Stück der Probe. Da das Poloniumpräparat gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, wurde, um Kondenswasser- bzw. Eisbildung zu vermeiden, der Boden der Küvette mit Trockenmittel T bedeckt. Unter der Einwirkung der α -Strahlen entsteh-

aus dem Sauerstoff der Luft Ozon, der zu starker lokaler Korrosion Anlaß gibt. Um dies zu verhindern, wurde die Küvette während des Einkühlens durch den Trockenstutzen *Tr* mit Stickstoff gespült. Als weiterer Oxydationsschutz wurde die Oberfläche der Probe mit einer dünnen Zaponlackschicht überzogen. Die Anschlußdrähte der Probe wurden durch ein am Deckel befestigtes Rohr mit der Dichtstelle *II'* über den Spiegel der flüssigen Luft herausgeführt.

Die Messung der Hall-Spannung erfolgte durch Kompensation. Als Nullinstrument wurde ein Zernicke-Galvanometer mit einer durch einen entsprechenden Lichtweg erzielten Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-9}$ V pro

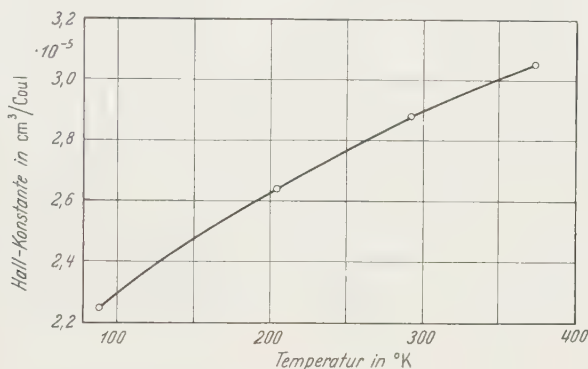


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Hall-Konstante von Aluminium

Skalenteil verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Messung betrug 0,3 %. Bei der Leitfähigkeitsmessung konnte eine Reproduzierbarkeit von 0,2% erzielt werden. Die Temperaturmessung erfolgte mittels Thermoelement und Kompensationsapparat. Da die Zusammensetzung der flüssigen Luft aus technischen Anlagen nicht besonders konstant ist, und daher die Temperatur des Siedebades um einige Grade schwankt, mußten die gemessenen Werte der Hall-Spannung auf einen bestimmten Temperaturwert korrigiert werden. Fig. 3 zeigt die zu diesem Zweck aufgenommene Temperaturkennlinie der Hall-Konstante des Aluminiums zwischen 90 und 371° K. Ein ähnliches Verfahren wurde auch zur Korrektur der gemessenen Leitfähigkeitswerte angewandt.

4. Versuchsergebnisse

Fig. 4 zeigt die Änderung der Hall-Konstante als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Hall-Konstante nimmt zunächst etwa linear mit der Zeit ab und erreicht gegen Ende der Bestrahlungszeit annähernd einen Sättigungswert; es hat sich offenbar ein Gleichgewichtszustand zwischen der Zahl der neugebildeten und der durch Rekombination verlorengegangenen Frenkel-Defekte gebildet. Die maximale Abnahme

beträgt $9,2\%$. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Bestrahlungszeit ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Leitfähigkeit nimmt im Maximum um $5,3\%$ ab. Der Kurvenverlauf ist dem der Hall-Konstante ähnlich. Die größere Streuung der einzelnen Meßpunkte rührt von der stärkeren

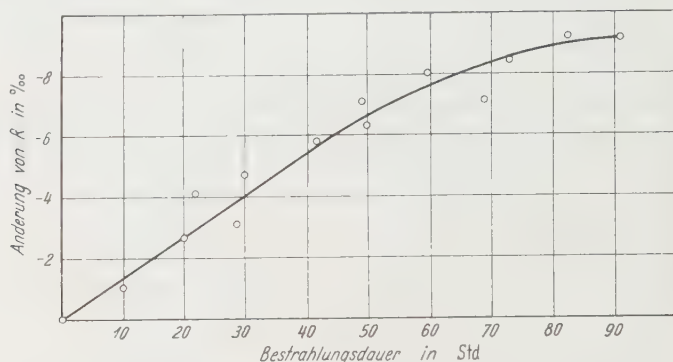


Fig. 4. Änderung der Hall-Konstante (R) von Aluminium durch α -Bestrahlung bei 90°K

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit her $-2,4\%$ pro Grad gegenüber $0,3\%$ pro Grad bei der Hall-Konstante —, so daß die Genauigkeit der Temperaturkorrektur entsprechend geringer war als bei der Hall-Konstante.

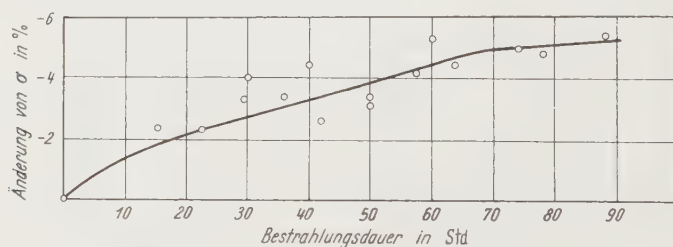


Fig. 5. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (σ) von Aluminium durch α -Bestrahlung bei 90°K

Die für den Fall des unbestrahlten Aluminiums durch Anwendung der in Punkt 2 angegebenen Gleichungen erhaltenen Werte für Anzahlen und Beweglichkeiten der Ladungsträger und die partiellen Leitfähigkeiten sind in der zweiten Spalte der Tabelle 1 enthalten. Die Zahl der Löcher pro Atom von $6 \cdot 10^{-3}$ steht in guter Übereinstimmung mit einem Wert von $3,6 \cdot 10^{-3}$, den HEINE⁸ aus dem anomalen Skin-Effekt und dem De Haas-Van Alphen-Effekt erhalten hat. Daß die Löcher trotz ihrer geringen Zahl doch einen relativ großen Beitrag zur Leitfähigkeit des Aluminiums liefern (etwa 6%), erklärt sich aus ihrer Beweglichkeit, die etwa zehnmal so groß ist wie die der Elektronen.

⁸ HEINE, V.: Proc. Roy. Soc. Lond. **240**, 340 (1957).

In Fig. 6 sind die Abnahmen von Anzahl und Beweglichkeit der Leitungselektronen pro Atom durch die α -Bestrahlung dargestellt. Wie man sieht, nimmt die Anzahl der Elektronen nur um maximal 0,05% ab, die Beweglichkeit hingegen um 5%. Fig. 7 zeigt die Änderung der

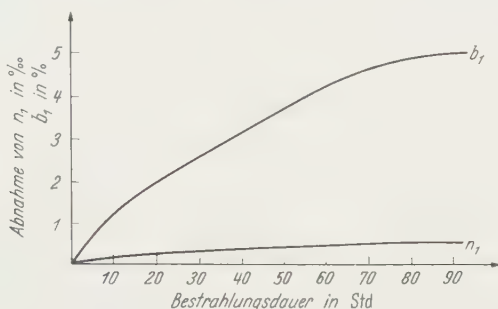


Fig. 6. Änderung der Anzahl (n_1) und der Beweglichkeit (b_1) der Leitungselektronen des Aluminiums durch α -Bestrahlung bei 90° K

entsprechenden Daten für die Löcher. Hier nimmt die Anzahl um maximal 8,4% ab, während die Abnahme der Beweglichkeit von 0,5% innerhalb der Meßgenauigkeit bleibt.

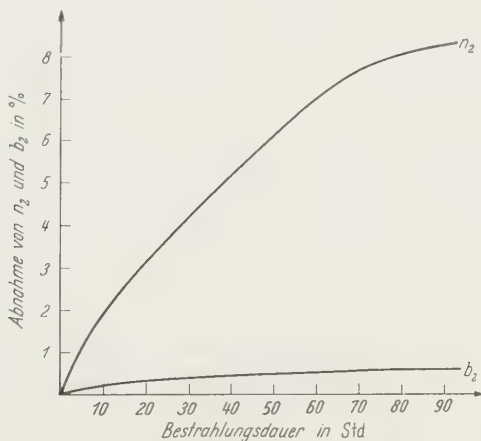


Fig. 7. Änderung der Anzahl (n_2) und der Beweglichkeit (b_2) der Löcher des Aluminiums durch α -Bestrahlung bei 90° K

In der Tabelle 1 sind die die elektrische Leitfähigkeit charakterisierenden Daten des α -bestrahlten Aluminiums denen des unbestrahlten Metalls gegenübergestellt; die eingetretenen Änderungen in Prozenten mit den durch die Meßunsicherheiten bedingten Fehlern sind aus der Spalte 4 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Unbestrahlt	Bestrahlt	Änderung
Zahl der Elektronen n_1	1,00607	1,00557	$-0,05 \pm 0,005\%$
Zahl der Löcher n_2	$6,07 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$-8,4 \pm 1,0\%$
Beweglichkeit in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$:			
Elektronen b_1	$0,2203 \cdot 10^3$	$0,2092 \cdot 10^3$	$-5,0 \pm 0,3\%$
Löcher b_2	$2,405 \cdot 10^3$	$2,392 \cdot 10^3$	$-0,5 \pm 0,7\%$
Partielle Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$:			
Elektronen σ_1	$2,139 \cdot 10^6$	$2,031 \cdot 10^6$	$-5,0 \pm 0,3\%$
Löcher σ_2	$0,1409 \cdot 10^6$	$0,1286 \cdot 10^6$	$-8,8 \pm 0,7\%$

Zur besseren Veranschaulichung der durch die Bestrahlung im Leitungsmechanismus des Aluminiums eingetretenen Veränderungen ist in Tabelle 2 die relative Änderung der Gesamtleitfähigkeit den Änderungen der partiellen Leitfähigkeiten gegenübergestellt. Wie man sieht, ist an der Abnahme der Gesamtleitfähigkeit von 5,3% die Abnahme der Partialleitfähigkeit der Elektronen mit 4,7% und die der Löcher mit 0,6% beteiligt.

Tabelle 2

	Unbestrahlt	Bestrahlt	Änderung
Gesamtleitfähigkeit σ	100,0%	94,7%	$-5,3\%$
Anteil der Elektronen σ_1	93,8%	89,1%	$-4,7\%$
Anteil der Löcher σ_2	6,2%	5,6%	$-0,6\%$

Man kann also abschließend sagen, daß sich die Leitfähigkeitsabnahme des Aluminiums durch α -Bestrahlung, durch den größeren Anteil der Elektronen am Leitungsvorgang bedingt, zu ihrem größeren Teil (etwa 90%) aus einer Abnahme der Elektronenbeweglichkeit, zu einem kleinen Teil (etwa 10%) aus einer Abnahme der Zahl der Löcher erklären läßt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und deren stete Förderung danken wir Herrn Professor Dr. ERICH SCHMID. Weiter gilt unser Dank Frau Professor Dr. BERTA KARLIK, der Leiterin des Instituts für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, für die Zurverfügungstellung wertvoller Apparate, sowie Herrn Dr. FRIEDRICH HERNEGGER für die Herstellung des Poloniumpräparats.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Die optische Absorption von Thalliumchlorid

Von

HORST ZINNGREBE

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Die optische Eigenabsorption von Thalliumchlorid wird im Spektralbereich von 1850 bis 6000 Å ausgemessen. Im Spektrum dünner Aufdamfeschichten findet man eine Reihe bei tiefer Temperatur gut auflösbarer Absorptionsbanden, die sich mit steigender Temperatur nach kurzen Wellen verschieben. Gitterstörungen bewirken ähnlich wie Temperaturerhöhung eine Blauverschiebung der Banden. Beim Übergang zu amorphen Schichten findet man ein strukturloses, zu kurzen Wellen verlagertes Spektrum. An der Absorptionskante von TlCl kann man auf Grund einer verschiedenen Temperaturabhängigkeit zwei verschiedene Absorptionsprozesse unterscheiden: Einer Excitonenbande überlagert sich die Kante der Band-Band-Übergänge. Diese langwelligste Absorptionsbande zeigt Ähnlichkeit mit den in Halbleitern gemessenen Excitonenbanden, während die kurzwelligeren Absorptionsbanden des TlCl sich den Excitonenbanden der Alkalihalogenide verwandt erweisen.

§ 1. Einleitung

In den Absorptionsspektren der Alkalihalogenide haben HILSCH und POHL¹ eine Reihe scharfer Absorptionsbanden gefunden, die sie mit lokalisierten Elektronenübergängen zwischen benachbarten Ionen beschrieben haben. FRENKEL² hat gezeigt, daß dieser Anregungszustand des Kristalls, das „Exciton“, im Gitter umherwandern kann. HILSCH und POHL³ haben weiter gefunden, daß in den energetischen Abständen der gemessenen Absorptionsbanden die Anregungsenergien der freien Ionen wiederkehren. Die Lage der Banden im Spektrum des Kristalls wird also wesentlich von den Eigenschaften der einzelnen Ionen bestimmt. In den Halbleitern hat man eine Erzeugung von Excitonen durch Lichtabsorption erst in den letzten Jahren am langwelligen Ausläufer ihrer Absorptionskante nachweisen können^{4,5}. Bei einigen Stoffen mißt man eine ganze Reihe sehr scharfer Banden, deren spektrale Lage sich mit einer wasserstoffähnlichen Serienformel berechnen läßt^{6,7}.

¹ HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **57**, 145 (1929).

² FRENKEL, J.: Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).

³ HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **59**, 812 (1930).

⁴ MACFARLANE, G. G., T. P. McLEAN, J. E. QUARRINGTON u. V. ROBERTS: Phys. Rev. **108**, 1377 (1957).

⁵ ZWERDLING, S., L. M. ROTH u. B. LAX: Phys. Rev. **109**, 2207 (1958).

⁶ GROSS, E. F.: Suppl. Nuovo Cim. **3**, 672 (1956).

⁷ NIKITINE, S., L. COUTURE, M. SIESKIND u. G. PERNY: C. R. Acad. Sci., Paris **238**, 1786 (1954). — NIKITINE, S.: Phil. Mag. **4**, 1 (1959).

Diese Spektren werden am besten mit einem von WANNIER⁸ angegebenen Excitonenmodell beschrieben: Ein Elektron und ein Defektelektron, die einander auf wasserstoffähnlichen Bahnen umkreisen. Dabei wirkt das umgebende Kristallgitter nur als homogenes Medium, in das ein Exciton eingebettet erscheint. Die spektrale Lage dieser Excitonenbanden in Halbleitern wird durch die effektive Masse und die Dielektrizitätskonstante des Kristalls, aber nicht durch die Anregungsenergien der einzelnen Gitterbausteine bestimmt.

Noch wenig aufgeklärt sind die Absorptionsspektren gewisser Übergangsverbindungen wie der Schwermetallhalogenide, die in ihrem Bindungscharakter zwischen den reinen Ionenkristallen und den reinen Halbleitern stehen. Bei den Silberhalogeniden findet man nach OKAMOTO⁹ in der spektralen Lage der Absorptionsbanden eine Ähnlichkeit mit den Alkalihalogenidbanden. Beim TlCl , dessen Dielektrizitätskonstante mit 4,84 noch höher als die der Silbersalze liegt, sind Excitonenbanden bislang nur wenig bekannt. Älteren Arbeiten von HILSCH und POHL¹⁰ und von FESEFELDT¹¹ entnimmt man zwei wenig ausgeprägte Maxima bei 250 $\text{m}\mu$ und bei 210 $\text{m}\mu$. NIKITINE und REISS¹² haben in den letzten Jahren eine langwellige Excitonenbande bei 359 $\text{m}\mu$ angegeben.

Die vorliegende Arbeit vervollständigt diese Einzelergebnisse durch eine detaillierte Ausmessung der gesamten Absorption des TlCl im Spektralgebiet von 0,6 bis 0,18 μ . Daran anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der im Spektrum gefundenen Absorptionsbanden untersucht. PLEIL¹³ hat im Absorptionsspektrum des TlBr eine Excitonenbande gefunden, die sich mit steigender Temperatur in Richtung kurzer Wellen verschiebt; dagegen zeigen die meisten anderen bislang bekannten Absorptionsbanden in Ionenkristallen und Halbleitern eine umgekehrte Temperaturverschiebung. Weiterhin wird die Abhängigkeit des Spektrums von Gitterstörungen untersucht, die durch die Methode der abschreckenden Kondensation erzeugt werden. Debye-Scherrer-Aufnahmen von RÜHL¹⁴ haben ergeben, daß es möglich ist, durch Kondensation bei tiefer Temperatur amorphe TlCl -Aufdampfschichten herzustellen. Das Spektrum dieser amorphen Schichten wird ausgemessen und der Übergang in das Spektrum der kristallisierten Schicht beim Tempern verfolgt.

⁸ WANNIER, G.: Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

⁹ OKAMOTO, Y.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **14** (1956).

¹⁰ HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **48**, 384 (1928).

¹¹ FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 741 (1930).

¹² NIKITINE, S., u. R. REISS: C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 1003 (1956).

¹³ PLEIL, V.: Diplomarbeit, Erlangen 1953.

¹⁴ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 612 (1955).

§ 2. Experimentelles

Die Messungen werden ausgeführt mit einem im hiesigen Institut gebauten Doppelmonochromator mit automatischer Scharfeinstellung, der im Wellenlängenbereich von $1\ \mu$ bis herab zu $185\ m\mu$ Meßlicht beliebig einstellbarer Wellenlänge liefert. Die im sichtbaren Spektralbereich verwendete Wolframlampe kann im ultravioletten Bereich durch eine Wasserstofflampe ersetzt werden. Die im langwelligen Gebiet benutzten Flintglasprismen werden im Kurzwelligen gegen zwei geheizte Steinsalzprismen ausgewechselt. Die spektrale Spaltweite des Ausgangsspalt es wird im ganzen Meßbereich kleiner als $10^{-2}\ eV$ gehalten.

Im Gebiet hoher Absorptionskonstanten ($K > 10^4\ mm^{-1}$) wird das Spektrum an dünnen, aufgedampften $TlCl$ -Schichten in einem bereits früher beschriebenen Kryostaten^{15,16} ausgemessen. Die Dicke der Schichten beträgt etwa $40\ m\mu$. Als Unterlage dient eine kristalline Quarzplatte, deren Temperatur zwischen $20^\circ\ K$ und $300^\circ\ C$ beliebig eingestellt werden kann. Die Schichten werden durch Verdampfen von $TlCl$ aus einem Wolframband und Kondensation auf der Quarzunterlage erzeugt. Der Restgasdruck im Kryostaten liegt während des Aufdampfens stets unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Im Bereich mittlerer Absorptionskonstanten (10^3 bis $10\ mm^{-1}$) werden die Schichten durch Schmelzen von $TlCl$ -Körnchen zwischen Platten aus Quarzglas hergestellt. Für den Übergang zu kleineren Absorptionskonstanten ($< 10\ mm^{-1}$) werden Stücke passender Dicke aus $TlCl$ -Einkristallen herausgesägt. Zur Herstellung guter Oberflächen werden auf zwei planparallel geschliffene Kristallflächen beidseitig Platten aus Quarzglas aufgeschmolzen. Dadurch wird bei den Messungen bei höheren Temperaturen eine Zerstörung der optischen Oberflächen durch Abdampfen von $TlCl$ vermieden.

§ 3. Meßergebnisse

a) Das Spektrum dünner Schichten und die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Absorptionsbanden

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen an dünnen Schichten enthält Fig. 1 die gemessene Lichtschwächung einer bei $273^\circ\ K$ aufgedampften $TlCl$ -Schicht. Die Abszisse ist frequenzproportional geteilt; sie enthält unten die Wellenlänge, oben die zugehörige Photonen-Energie des einfallenden Lichtes.

An der Ordinate ist die Lichtschwächung abgetragen; sie ist definiert durch die Gleichung

$$\text{Lichtschwächung} = -\ln \frac{\text{auffallende Strahlungsleistung } I_0}{\text{durchgelassene Strahlungsleistung } I}$$

¹⁵ KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

¹⁶ FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 228 (1954).

Das obere Teilbild gibt das unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 273°K ausgemessene Spektrum wieder. Die Kurve zeigt im gesamten Spektralgebiet einen verwaschenen und wenig ausgeprägten Verlauf. Erst nach Abkühlen der Schicht auf 20°K (unteres Teilbild) treten aus dem kontinuierlichen Untergrund einige scharfe Absorptionsbanden hervor. Unter der langwelligen Flanke der Bande bei $5,05\text{ eV}$ deutet sich noch eine schwache Absorption an.

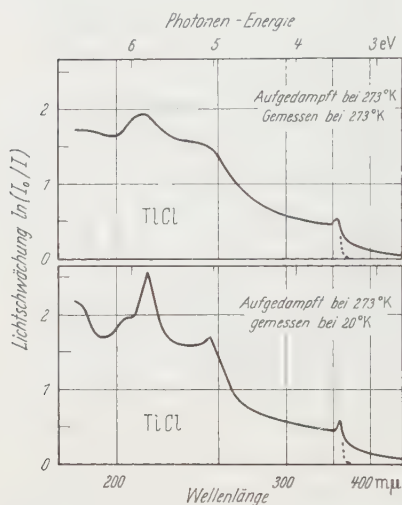


Fig. 1. Das Absorptionsspektrum einer 40 nm dicken, bei 0°C aufgedampften TlCl-Schicht. Im oberen Teilbild wird die Absorption unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 0°C gemessen. Die Kurve des unteren Teilbildes erhält man nach Abkühlen der Schicht auf 20°K

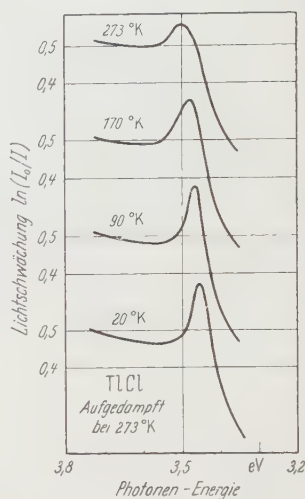


Fig. 2. Die spektrale Umgebung der langwelligsten Exzitonenbande, gemessen an einer bei 0°C aufgedampften TlCl-Schicht. Die angeschriebenen Temperaturen bezeichnen die Meßtemperaturen

Alle durch Aufdampfen erzeugten TlCl-Schichten zeigen einen weit ins Sichtbare hineinreichenden Ausläufer der Lichtschwächung. Er kommt im wesentlichen durch das hohe Reflexionsvermögen der dünnen Schichten zustande. Die Absorption fällt nach langen Wellen entsprechend dem in Fig. 1 gestrichelt gezeichneten Verlauf ab. Man entnimmt dies Messungen an dickeren Aufdampfschichten. Zur Herstellung möglichst störungsfreier Schichten ergibt sich 0°C als günstige Kondensationstemperatur. Ein Tempern der Schichten über 273°K hinaus hat einen starken Anstieg des langwelligen Ausläufers zur Folge, während die Absorption im kurzwelligen Teil des Spektrums stark zurückgeht. Solche Schichten zeigen in Reflexion eine bläuliche Trübung, die auf Rayleigh-Streuung schließen läßt. Es ist daher anzunehmen, daß die Schichten bei Temperaturen oberhalb 0°C zu größeren Kristalliten zusammenflocken, die die Streuung verursachen. Die gleichzeitig entstehenden Löcher sorgen für die steigende Lichtdurchlässigkeit im Bereich kurzer Wellen.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden von TlCl ist zuerst von FESEFELDT¹¹ untersucht worden. Seine Messungen lassen zwischen 90 und 300° K praktisch keine Verschiebung der Bandenmaxima erkennen. In Fig. 2 ist eine genaue Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bande I wiedergegeben. Über der Photonen-Energie ist die Lichtschwächung aufgetragen. Gemessen wird die Umgebung der Bande an einer bei 273° K aufgedampften Schicht bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die gemessenen Kurven übereinander gezeichnet.

Man erkennt deutlich mit steigender Temperatur eine Zunahme der Halbwertsbreite und gleichzeitig eine Verschiebung des Bandenmaximums um etwa 0,04 eV in Richtung größerer Photonen-Energien. Die spektralen Lagen aller gemessenen Banden sind in Tabelle 1 bei drei

Tabelle 1. *Spektrale Lage der gemessenen Absorptionsbanden dünner TlCl-Schichten*

Meß- temperatur	Bande I	Bande II	Bande III	Bande IV	Bande V
273° K	3,50 eV			5,87 eV	
90° K	3,47 eV		5,06 eV	5,84 eV	
20° K	3,46 eV	4,95 eV	5,05 eV	5,82 eV	6,02 eV

verschiedenen Temperaturen eingetragen. Man sieht, daß auch die kurzwelligeren Banden III und IV dieselbe Blauverschiebung zeigen wie die Bande I. Die Banden II und V sind dagegen nur bei 20° K auflösbar.

b) Die Beeinflussung der Banden durch Gitterstörungen

Eine hohe Konzentration an Fehlstellen im Gitter dünner Aufdampfschichten läßt sich durch abschreckende Kondensation des Dampfstrahls bei tiefer Temperatur herstellen. Den auf diese Weise erzeugten Störstellengehalt kann man mit verschiedenen experimentellen Methoden nachweisen¹⁷⁻²¹. Wie FISCHER¹⁶ an der langwelligsten Bande des KJ gezeigt hat, beeinflussen diese Störungen auch die Grundgitterabsorption der Aufdampfschichten. Im Anschluß daran wird der Einfluß dieser Gitterstörungen auf das Spektrum dünner TlCl -Schichten untersucht.

RÜHL¹⁴ konnte durch Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, daß bei 20° K kondensierte TlCl -Schichten in amorpher Struktur erscheinen und beim Tempern zwischen 100 und 110° K im Gittertyp des CsCl auskristallisieren. In Fig. 3 sind zwei an einer solchen bei 20° K kondensierten Schicht gemessene Spektren einander gegenübergestellt.

¹⁷ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952); **138**, 109 (1954).

¹⁸ BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

¹⁹ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956).

²⁰ SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).

²¹ HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Suppl. Nuovo Cim. **7**, 480 (1958).

Im oberen Teilbild ist die unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20°K gemessene Lichtschwächung wiedergegeben. Die Kurve im unteren Teilbild wird an der gleichen Schicht bei derselben Temperatur nach halbstündigem Tempern bei 270°K aufgenommen. Der gestrichelte Abfall gibt an beiden Meßkurven ähnlich wie in Fig. 1 den aus Messungen an dickeren Schichten entnommenen Verlauf der Absorption im Bereich langer Wellen an. Ein Vergleich der beiden Teilbilder der Fig. 3 läßt

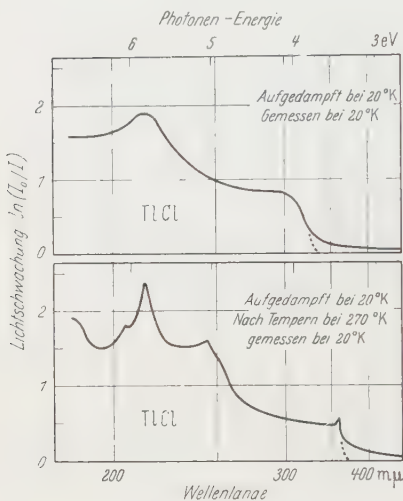


Fig. 3

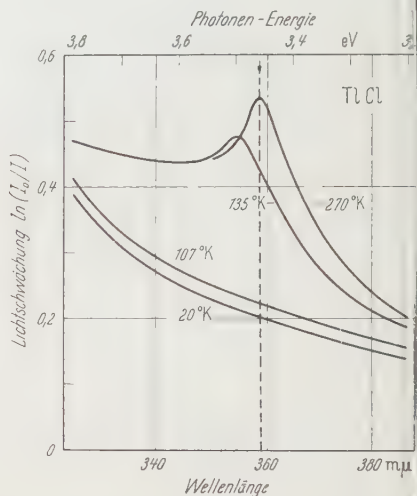


Fig. 4

Fig. 3. Das Absorptionsspektrum einer $40\text{ m}\mu$ dicken, bei 20°K aufgedampften TiCl_3 -Schicht. Im oberen Teilbild wird die Absorption unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20°K gemessen. Die Kurve des unteren Teilbildes wird bei derselben Temperatur nach halbstündigem Tempern bei 270°K aufgenommen.

Fig. 4. Die spektrale Umgebung der langwelligsten Excitonbande einer bei 20°K aufgedampften TiCl_3 -Schicht. Die einzelnen Kurven werden nach Tempern auf die angegebenen Temperaturen bei 20°K gemessen.

zwischen den Meßkurven nur noch eine sehr entfernte Ähnlichkeit erkennen: Die Absorptionsbanden sind im Spektrum der amorphen Schicht so stark verbreitert, daß sie in dem kontinuierlichen Untergrund fast ganz verschwinden. Insbesondere in der Umgebung der Bande I ist die amorphe Schicht völlig lichtdurchlässig geworden. Ihre Absorption hat sich um $40\text{ m}\mu$ nach kurzen Wellen verschoben.

Die nach den Rühlschen Messungen beim Tempern zu erwartende Umwandlung der amorphen in die kristalline Struktur der Schichten kann man am Entstehen der Bande I verfolgen. Die entsprechenden Messungen geben die Fig. 4 und 5 wieder.

Die Fig. 4 enthält die spektrale Umgebung der Bande, wie sie an einer bei 20°K aufgedampften Schicht nach dem Tempern auf die angegebenen Temperaturen bei 20°K ausgemessen wird. Abgesehen von

einem kleinen Anstieg der Absorption bei 107°K sieht man, daß sich die Bande I zwischen 107 und 135°K aufbaut. Ein weiteres Tempern der Schicht auf 270°K bringt keine großen Veränderungen im Spektrum. Die bereits vorhandene Bande verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung langer Wellen; gleichzeitig nimmt ihre Halbwertsbreite ab.

Einen genauen Überblick über den Ablauf der Kristallisation gewinnt man aus Fig. 5. Für die Wellenlänge des nach dem Tempern auf 270°K zu erwartenden Maximums der Bande I ($\lambda = 358\text{ m}\mu$, Pfeil

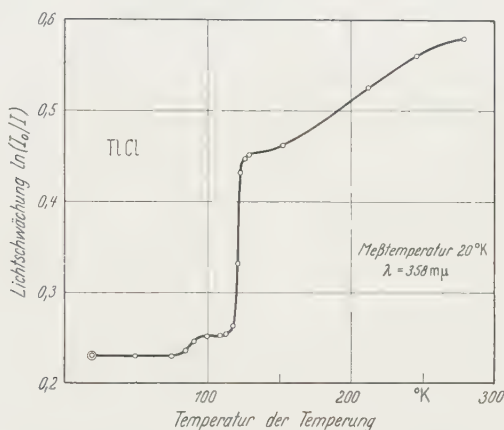


Fig. 5. Die Zunahme der Absorption an der Stelle des Maximums der langwelligsten Excitonenbande einer bei 20°K aufgedampften TlCl-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur

in Fig. 4) ist die Lichtschwächung über der Temperatur der Temperung aufgetragen.

Die einzelnen Meßpunkte werden auf folgende Weise gewonnen: Die Schicht wird bei 20°K erzeugt und die Lichtschwächung bei $\lambda = 358\text{ m}\mu$ gemessen. Das ergibt den doppelt umrandeten Meßpunkt. Dann wird die Schicht auf 50°K hochgewärmt, wieder auf 20°K abgekühlt und die Lichtschwächung erneut bei der gleichen Wellenlänge gemessen. Damit entsprechen alle Punkte der Kurve einer Meßtemperatur von 20°K , sie unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Temperaturen der Temperung.

Die Meßkurve kann nur einmal in Richtung steigender Abszissenwerte durchlaufen werden, sie beschreibt einen irreversiblen Prozeß. Ihr Verlauf läßt drei klar voneinander getrennte Abschnitte erkennen: Bis zu einer Temperatur von etwa 115°K erfährt das Spektrum aus dem oberen Teilbild der Fig. 3 nur eine geringfügige Verlagerung zu langen Wellen. Zwischen 115 und 130°K dagegen geht an der Stelle $\lambda = 358\text{ m}\mu$ ein schneller Anstieg der Absorption vor sich. In diesem schmalen Temperaturintervall baut sich die Bande I auf. Auch die kurzwelligere Absorption läßt bei 130°K , wie eine Ausmessung zeigt, alle für das normale TlCl-Gitter charakteristischen Banden erkennen. Die Kristalli-

sation setzt also sprunghaft beim Tempern auf 115°K ein. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur um 15° gegenüber den Rühlschen Schichten wird durch die um den Faktor 10 kleinere Dicke der Schichten verursacht. Ein Hochwärmen der Schicht über 130°K hinaus bringt nach Fig. 5 noch ein weiteres langsames Anwachsen der Lichtschwächung. Wie man aus Fig. 4 erkennt, kommt es zustande durch eine Verschiebung des Bandenmaximums nach langen Wellen. Auch an den kurzwelligeren Banden kann man eine Rotverschiebung ihrer Maxima beim Tempern von 130°K auf 270°K nachweisen. Man wird diesen Befund damit erklären, daß das nach der Kristallisation neu entstandene Gitter noch Störungen enthält, die beim Tempern über 130°K hinaus ausgeschieden werden. Gitterstörungen und Temperaturerhöhung wirken demnach auch beim TiCl in gleichem Sinne auf die Absorptionsbanden; in beiden Fällen verbreitern sich die Banden und verschieben ihr Maximum in Richtung kurzer Wellen.

Bisher ist die Gitterumwandlung des TiCl nur während des Temperns der bei 20°K aufgedampften Schichten verfolgt worden. Diese Messungen sollen ergänzt werden durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Struktur der Schichten von der Kondensationstemperatur. Steigert man die Temperatur der Quarzunterlage ausgehend von 20°K schrittweise und mißt die Absorption der entstandenen Schichten unmittelbar nach dem Aufdampfen, so findet man bis zu einer Kondensationstemperatur von 75°K Absorptionskurven, wie sie den amorphen Schichten entsprechen. Dagegen zeigt eine bei 110°K aufgedampfte Schicht das Bandenspektrum der kristallinen Struktur, nur sind die gemessenen Banden stark verbreitert und blauverschoben. RÜHL¹⁰ fand bei der Kondensation kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur in den Debye-Scherrer-Aufnahmen neben den Reflexen des kristallisierten TiCl eine Reihe von neuen Interferenzen, die er einer instabilen TiCl -Modifikation zuschrieb. In den gemessenen Absorptionsspektren konnte jedoch kein Anhaltspunkt für die Existenz dieser neuen Struktur gefunden werden.

Bei einer Aufdampftemperatur von 90°K hängt die Form der gemessenen Absorption von der Zeitspanne ab, während der sich die Schicht aus dem Molekülstrahl aufbaut. Man findet eine ähnliche Abhängigkeit des Spektrums von der Aufdampfzeit, wie sie SMAKULA²² bei der Kondensation dünner Silberschichten beobachtete. Durch Variation der Temperatur des VerdampfungsOfens kann die Menge der in 1 sec abdampfenden Substanz und damit die Kondensationszeit der Schicht reguliert werden. Das Entstehen der Schicht beobachtet man an der Zunahme der Absorption bei einer passenden Wellenlänge. Nach einem Aufbau in weniger als 15 sec mißt man nach dem Aufdampfen das

²² SMAKULA, A.: Z. Physik **86**, 190 (1933).

Bandenspektrum der kristallinen Schichten. Bei hinreichend langen Aufdampfzeiten dagegen entstehen die Schichten in der amorphen Struktur. Erst nach längerer Wartezeit beginnen solche Schichten auszukristallisieren. Die Umwandlung läuft dabei so langsam ab, daß sie sich messend verfolgen läßt (Fig. 6). Die Schicht wird bei 90°K innerhalb einer Minute kondensiert. Kurve 1 mißt man etwa 10 min nach dem Aufdampfen; sie zeigt einen der amorphen Struktur entsprechenden Verlauf. Die gestrichelten Kurven 2 und 3 geben die nach 25 min und 1 Std gemessenen Übergangsstadien wieder; es entsteht die Bande I, und gleichzeitig baut sich der Absorptionsrücken ab. Nach 3 Std (Kurve 4) ist der Endzustand erreicht, die Umwandlung von der amorphen in die kristalline Struktur abgelaufen. Das neu entstandene Gitter enthält aber noch Fehlstellen, die durch Tempern auf 270°K ausgeschieden werden können (punktierter Kurve). Die Bande verschiebt sich dabei in Richtung langer Wellen.

Bei 20°K kondensierte TlCl -Schichten zeigen gegenüber den bei 90°K aufgedampften eine um 25° höhere Umwandlungstemperatur. Ein ähnliches Ergebnis fand RÜHL, dessen bei 90°K erzeugte Aufdampfschichten ebenfalls kristallisiert sind. Man kann diese Veränderung der Kristallisationstemperatur damit erklären, daß beim Aufdampfen bei 90°K in den Schichten Keime in Form feinstkristalliner Bereiche entstehen, die ein Auskristallisieren der Schichten bei 90°K bewirken.

c) Die Absorptionskante dicker Einkristalle

Man gewinnt eine weitere Aussage über das Absorptionsspektrum, wenn man die Absorptionskante dicker Einkristalle untersucht. Die Verschiebung dieser Absorption mit der Temperatur ist in Fig. 7 aufgetragen. Es sind sechs verschiedene Meßreihen angegeben, die die Temperaturverschiebung für sechs verschiedene Werte der Absorptionskonstante darstellen.

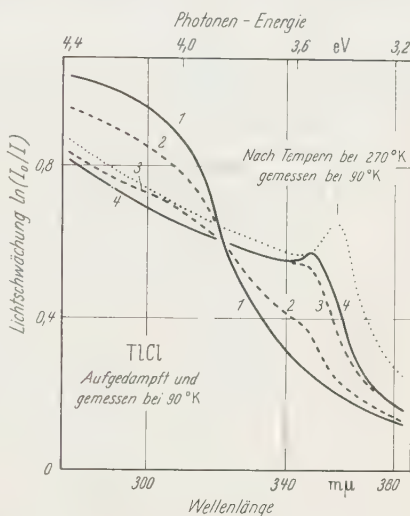


Fig. 6. Die Veränderung der Absorption einer bei 90°K während einer Minute kondensierten TlCl -Schicht infolge ablaufender Kristallisation. Die Kurven 1, 2, 3 und 4 werden 10 min, 25 min, 1 Std und 3 Std nach dem Aufdampfen gemessen. Die punktierter Kurve erhält man nach Tempern bei 270°K

Die einzelnen Meßpunkte werden auf folgende Weise gewonnen: Nach Abzug des durch Streuung und Reflexion bedingten Anteils, der aus dem Abfall der Lichtschwächung im absorptionsfreien Spektralbereich abgeschätzt wird, kann der Verlauf der Absorptionskonstante aus Lichtschwächung und Probendicke berechnet werden. Von diesen Kurven wird jeweils nur ein Punkt in Fig. 7 übertragen, nämlich der, bei dem die Absorptionskonstante den Wert $1/\text{Kristalldicke}$ besitzt. Nach URBACH und MOSER²³ ist bei diesem Wert der durch die endliche Spaltweite des Monochromators bedingte Meßfehler am geringsten. Für jeweils eine Kristallprobe sind in Fig. 7 die Meßpunkte bei verschiedenen Temperaturen durch eine Kurve verbunden.

Bei hohen Temperaturen erkennt man eine lineare Verschiebung der Absorptionskonstante, die z.B. bei $K = 1 \text{ mm}^{-1}$ etwa $-10^{-3} \text{ eV/}^\circ\text{K}$ beträgt. Extrapoliert man diese Temperaturverschiebung in das Gebiet

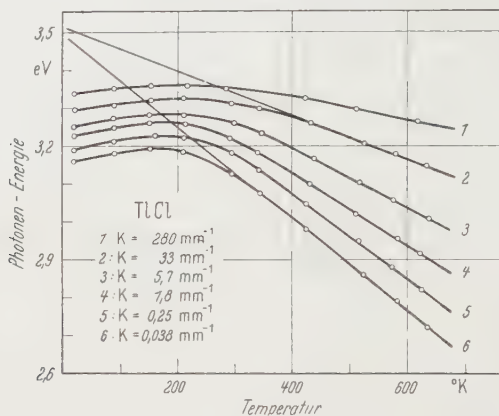


Fig. 7. Die Temperaturverschiebung der Absorptionskante dicker TiCl₃-Einkristalle

tiefer Temperaturen, so sollte man dort den Beginn der Absorption bei 3,5 eV erwarten. Tatsächlich setzt die Absorption bei 20° K bereits bei längeren Wellen ein. Man sieht aus Fig. 7, daß sich unterhalb von 200° K die Temperaturabhängigkeit der Kante von einer Rotverschiebung in eine Blauverschiebung umkehrt.

Eine bessere Übersicht über dieses Verhalten gewinnt man aus Fig. 8.

In diesem Bild ist der Verlauf der Absorptionskante aus den Messungen an dünnen Schichten und an dicken Kristallen zusammenfassend dargestellt. An der Ordinate ist die Absorptionskonstante in logarithmischer Teilung abgetragen. Links oben erkennt man die Temperaturverschiebung des Maximums der Bande I. Bei tiefen Temperaturen läßt sich der gemessene Verlauf der Absorptionskante zwanglos an die Absorption der 250 mμ dicken Aufdampfschichten anschließen. Der Abfall der Absorption zeigt bei tiefen Temperaturen ein ganz anderes Bild als

²³ MOSER, F., u. F. URBACH: Phys. Rev. **102**, 1519 (1956).

bei hohen. Unterhalb 150°K fällt die Absorption in der gewählten Auftragung geradlinig in einem Wellenlängenbereich von etwa $40\text{ m}\mu$ um 6 Zehnerpotenzen auf sehr kleine Werte ab. Zur besseren Übersicht sind die Geraden gestrichelt gezeichnet. Der Übergang zu kleineren Meßtemperaturen äußert sich in einer Rotverschiebung der Geraden um annähernd den gleichen Betrag, den man aus der Temperaturverschiebung des Maximums der ersten Absorptionsbande gefunden hat.

Einen ganz anderen Verlauf der Absorptionskante erkennt man bei Temperaturen oberhalb etwa 300°K . Ihre langwellige Flanke erstreckt sich über einen größeren Wellenlängenbereich und reicht bei 600°K in ihrem langwelligen Ausläufer in das sichtbare Spektralgebiet hinein. Im

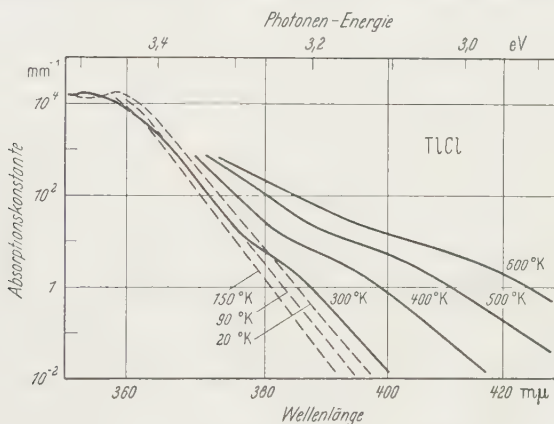


Fig. 8. Der Verlauf der Absorptionskante von TlCl bei verschiedenen Temperaturen

Gegensatz zu dem Tieftemperaturgebiet zeigt die Kante hier nur bereichsweise einen geradlinigen Verlauf. Bei Absorptionskonstanten zwischen 10 mm^{-1} und 1 mm^{-1} deutet sich eine schwache Stufe an. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine ausgeprägte Rotverschiebung der Kante zur Folge.

§ 4. Diskussion der Meßergebnisse

a) Vergleich der Absorptionsbanden des TlCl mit denen der Alkalihalogenide

Die Untersuchung der Alkalihalogenidspektren durch HILSCH und POHL²⁴ hat gezeigt, daß sich die Frequenz ν der langwelligsten Absorptionsbande mit der empirischen Formel

$$h\nu = \frac{\alpha \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \nu} + E - J \quad (1)$$

²⁴ HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **57**, 145 (1929).

auf wenige Prozent genau berechnen läßt. Dabei bedeuten h die Plancksche Konstante, r den Abstand ungleichnamiger Ionen, E die Elektronenaffinität des Halogenatoms und J die Ionisierungsenergie des Alkaliatoms. Mit der Gl. (4) wird die Vorstellung verbunden, daß bei der Absorption eines Lichtquants ein Elektronenübergang vom Halogenion zum benachbarten Alkaliion stattfindet²⁵. Ferner haben die Autoren zeigen können, daß in den energetischen Abständen der ersten kurzwelligen Absorptionsbanden die Anregungsenergien der neutralen Halogen- und Alkaliatome wiederkehren³.

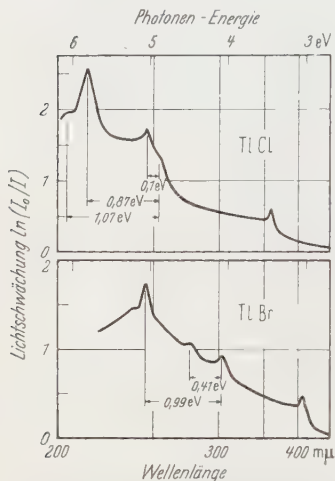


Fig. 9. Das Absorptionsspektrum einer dünnen TlCl-Schicht und einer dünnen TlBr-Schicht bei 20° K. Beide Schichten sind etwa 40 mμ dick und wurden bei 0° C kondensiert

In Fig. 9 sind die Spektren einer dünnen TlCl- und einer dünnen TlBr-Schicht im Gebiet ihrer ersten kurzwelligen Absorptionsbanden dargestellt.

Eine Prüfung der beiden Absorptionskurven zeigt, daß die Abstände der zweiten Bande von den nächsten kurzwelligeren Maxima bis auf kleine Abweichungen den Anregungsenergien der neutralen Atome ($^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ -Übergang des Chloratoms bzw. des Bromatoms und $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ -Übergang des Thalliumatoms) gleich sind. Die gemessenen Differenzen $\Delta(h\nu)$ sind für das TlCl in Tabelle 2 und für das TlBr in Tabelle 3 den entsprechenden Anregungsenergien gegenübergestellt. Man wird also in den angeführten Fällen in Analogie zu

den Alkalisalzen der Bande II einen Elektronenübergang zwischen benachbarten Chlor- bzw. Brom- und Thalliumionen und den kurzwelligeren Banden denselben Übergang mit gleichzeitiger Anregung der neutralen Atome zuordnen.

Zur Berechnung der spektralen Lage der Bande II kann man die empirische Gl. (1) anwenden. Mit den entsprechenden Konstanten* liefert sie bei 20° K für TlCl einen Wert von 5,54 eV, für TlBr 4,72 eV. Von HIPPEL²⁶ hat ausgehend vom Elektronenübergang vom Anion zum Kation unter Berücksichtigung der im Gitter auftretenden Polarisierungen

* Die Elektronenaffinität E des Chlors (Broms) wurde mit 3,73 eV (3,50 eV) und die Ionisierungsenergie J des Thalliums wurde mit 6,12 eV in (1) eingesetzt.

²⁵ Diese Modellvorstellung und die Möglichkeit ihrer quantitativen Durchführung zur Berechnung von Anregungsenergie, Oszillatorenstärke und Ladungsverteilung ist kürzlich von DEXTER ausführlich diskutiert worden [D.L. DEXTER, Phys. Rev. **108**, 707 (1957)].

²⁶ HIPPEL, A.V.: Z. Physik **101**, 680 (1936).

eine Korrektur der Gl. (4) durchgeführt. Danach muß für diesen Ladungstransport im TlCl ein Energiebetrag von 5,03 eV, im TlBr ein Betrag von 4,25 eV aufgewandt werden*. Diese Werte liegen dem Maximum der Bande II in beiden Stoffen sehr nahe. Das spricht ebenfalls für die Erzeugung eines neutralen TlCl - bzw. TlBr -Atompaars bei der Lichtabsorption in Bande II. Damit ist gezeigt, daß die kurzwelligen Absorptionsbanden der Thalliumhalogenide in ihren Eigenschaften den Excitonenbanden der Alkalihalogenide weitgehend ähnlich sind. Wie

Tabelle 2. Deutung der Absorptionsbanden des TlCl

Spektrale Lage $h\nu$ der gem. Banden	$\Delta(h\nu)$ gegen Bande II	Anregungsenergie der neutralen Atome	Reaktionsgleichung $\text{Ti}^+ + \text{Cl}^- + h\nu =$
I 3,46 eV			
II 4,95 eV			$\text{Ti} + \text{Cl}$
III 5,05 eV	0,1 eV	0,11 eV (Cl^*)	$\text{Ti} + \text{Cl}^*$
IV 5,82 eV	0,87 eV	0,96 eV (Ti^*)	$\text{Ti}^* + \text{Cl}$
V 6,02 eV	1,07 eV	1,07 eV (Cl^*, Ti^*)	$\text{Ti}^* + \text{Cl}^*$

Tabelle 3. Deutung der Absorptionsbanden des TlBr

Spektrale Lage $h\nu$ der gem. Banden	$\Delta(h\nu)$ gegen Bande II	Anregungsenergie der neutralen Atome	Reaktionsgleichung $\text{Ti}^+ + \text{Br}^- + h\nu =$
I 3,04 eV			
II 4,07 eV			$\text{Ti} + \text{Br}$
III 4,48 eV	0,41 eV	0,45 eV (Br^*)	$\text{Ti} + \text{Br}^*$
IV 5,06 eV	0,99 eV	0,96 eV (Ti^*)	$\text{Ti}^* + \text{Br}$

man aus den Tabellen 2 und 3 erkennt, kann man der langwelligsten Bande im TlCl und im TlBr in diesem Bilde keine Deutung geben.

Nach OKAMOTO³ zeigt die erste Absorptionsbande der Silbersalze die Dublett-Aufspaltung des Halogens. Der energetische Abstand von der langwelligen Komponente dieses Dubletts zu der übernächsten Bande steht ähnlich wie bei den Thalliumsalzen beim AgCl mit 1,12 eV und beim AgBr mit 1,29 eV in guter Übereinstimmung mit der ersten Anregungsenergie des neutralen Silberatoms (1,17 eV, $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ -Übergang).

b) Vergleich der Absorptionsbanden des TlCl
mit denen des $\text{KCl}:\text{Ti}$ -Phosphors

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit für das TlCl -Spektrum bietet sich in den Absorptionsbanden des thalliumaktivierten KCl -Phosphors an¹⁰. Löst man Bruchteile eines Molprozents an TlCl in einem KCl -Kristall auf, so findet man, wie HILSCH²⁷ gezeigt hat, vor der

* Beim TlCl (TlBr) wird für die Polarisierbarkeit des Anions ein Wert von $3,4 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ($4,7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$), für die Einlagerungsenergie eines neutralen TlCl - (TlBr -)Atompaars in das Gitter 1 eV (1 eV) angenommen.

²⁷ HILSCH, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **49**, 40, extra part.

Grundgitterabsorption des KCl eine Reihe charakteristischer Absorptionsbanden. In der Tabelle 4 sind neben den gemessenen Banden des reinen TlCl in der zweiten Reihe die gemessenen Phosphorbanden eingetragen. Man sieht, daß die Phosphorbanden sich gut den vier kurzwelligen TlCl-Banden zuordnen lassen. Dagegen ist die langwelligste Bande I des TlCl im Spektrum des Phosphors nicht nachweisbar. WILLIAMS, JOHNSON u. Mitarb.²⁸ haben nach einem Vorschlag von SEITZ²⁹ in den letzten Jahren gezeigt, daß die Phosphorbanden des KCl:Tl in ihrer spektralen Lage wesentlich durch die Anregungsenergien des Tl-Ions bestimmt werden. MAKISHIMA³⁰ hat dagegen die Vermutung ausgesprochen, daß sich die Absorptionsbanden des KCl:Tl-Phosphors auch durch Elektronenübergänge von den Anionen zum Tl-Ion beschreiben lassen. Aus

Tabelle 4. *Vergleich der gemessenen Absorptionsbanden des TlCl mit denen des KCl:Tl*

TlCl . . .	3,46 eV	4,95 eV	5,05 eV	5,82 eV	6,02 eV
KCl:Tl . .		4,82 eV	5,02 eV	6,02 eV	6,32 eV

beiden Erklärungsmöglichkeiten kann man im Hinblick auf die TlCl-Banden schließen, daß die vier kurzwelligen Absorptionsbanden wesentlich durch die Eigenschaften der Ionen bestimmt werden.

Damit führt der Vergleich der am TlCl gemessenen Banden mit den Phosphorbanden zu demselben Ergebnis wie ihre Beschreibung in Anlehnung an die Alkalihalogenide (§4a): Die vier kurzwelligen Absorptionsbanden des TlCl zeigen eine große Ähnlichkeit mit den Alkalihalogenidbanden, während die langwelligste Bande I sich offenbar nicht auf eine Anregung der Ionen zurückführen läßt.

c) Die Temperaturabhängigkeit der TlCl-Banden

In Fig. 2 ist am Beispiel der Bande I gezeigt, daß sich die Absorptionsbanden des TlCl, soweit ihre spektrale Lage bei hohen Temperaturen angegeben werden kann, mit steigender Temperatur nach kurzen Wellen verschieben. Auch die Absorptionsbanden des TlBr aus Tabelle 3 zeigen eine Temperaturverschiebung in der gleichen Richtung. An der langwelligsten Bande I des TlBr hat diese Eigenschaft bereits PLEIL¹³ gefunden. Abgesehen von den eben erwähnten Fällen kennt man bislang nur noch zwei andere Absorptionsbanden, an denen eine gleiche Temperaturverschiebung gemessen worden ist. Es sind dies eine Doppelbande

²⁸ Zusammenfassende Darstellung: J. Chem. Phys. **20**, 124 (1952). — J. Opt. Soc. Amer. **47**, 869 (1957).

²⁹ SEITZ, F.: J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938).

³⁰ Private Mitteilung.

in der Eigenabsorption des CsJ^{31} und die Kolloidbande von Ca in CaF_2^{32} . Bei den Absorptionsbanden des KCl:Ti -Phosphors wurde eine Temperaturabhängigkeit zuerst von LORENZ³³ untersucht. Seine Messungen an der Bande bei 5,02 eV lassen mit steigender Temperatur eine schwache Rotverschiebung erkennen. An den übrigen Phosphorbanden ist keine Temperaturverschiebung beobachtet worden.

Den Einfluß allseitigen Druckes auf die KCl:Ti -Phosphorbande bei 5,02 eV haben in neuerer Zeit JOHNSON und WILLIAMS³⁴ sowie EPPLER und DRICKAMER³⁵ untersucht. Beide Experimente ergaben bei Druckzunahme bis 50000 Atm eine Rotverschiebung der Bande. Auch nach der Gitterumwandlung des Phosphors in den CsCl -Typ (in dem auch TiCl kristallisiert) bleibt die Verschiebung des Maximums in der gleichen Richtung erhalten. Schließt man wieder von dem Verhalten der Phosphorbande auf die Absorptionsbanden des reinen TiCl , so sollte man mit wachsendem Druck, also abnehmendem Ionenabstand, ebenfalls eine Rotverschiebung erwarten. Da bei Temperaturerhöhung der mittlere Ionenabstand zunimmt, steht die gemessene Temperaturverschiebung der TiCl -Banden in Einklang mit der Druckverschiebung der Phosphorbande.

*d) Die langwelligste Absorptionsbande
und die Kante der Band-Band-Übergänge*

Die in Fig. 2 dargestellte Blauverschiebung des Maximums der Bande I findet man im Verlauf der Absorptionskante bei tiefen Temperaturen wieder (Fig. 8). Unterhalb 150° K fällt die Absorption in einem schmalen Wellenlängenbereich exponentiell auf sehr kleine Werte ab. Bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die Kante etwa parallel zu sich selbst in Richtung kurzer Wellen um annähernd den gleichen Betrag, den man am Maximum der Bande I gemessen hat. Man wird daher in diesem Temperaturgebiet die Absorptionskante des Kristalls ähnlich wie bei KBr^{31} , KJ^{36} und CdS^{37} als den langwelligsten Ausläufer der Excitonenbande betrachten. Bei Temperaturen oberhalb 300° K zeigt die Kante mit steigender Temperatur eine ausgeprägte Rotverschiebung. Auch der gesamte Verlauf der Kante ist hier verschieden von dem bei tiefen Temperaturen. Man findet nicht mehr eine glatte, exponentielle Abhängigkeit über den ganzen Abfall der Kante. Bei Absorptionskonstanten von 10 mm^{-1} deutet sich eine schwache Absorptionsstufe an. Man

³¹ MARTIENSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).

³² MOLLWO, E.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **1**, 79 (1934).

³³ LORENZ, H.: Z. Physik **46**, 558 (1928).

³⁴ JOHNSON, P. D., u. F. E. WILLIAMS: Phys. Rev. **95**, 70 (1954).

³⁵ EPPLER, R. A., u. H. G. DRICKAMER: J. Phys. Chem. Solids **6**, 180 (1958).

³⁶ HAUPT, U.: Diplomarbeit Göttingen, 1959.

³⁷ DUTTON, D.: Techn. Rep. **14**, 1958, Solid State Sciences Division, Air Force Office of Scient. Res.

wird daher bei hohen Temperaturen den Verlauf der Kante nicht mehr als Flanke der Excitonenbande erklären können. Die große Ähnlichkeit der Struktur der Kante mit der Absorptionskante von Germanium³⁸ deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturgebiet die Lage der Kante durch Übergänge von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband bestimmt wird. Der Abfall bei hohen Absorptionskonstanten kommt dann durch direkte Elektronenübergänge zustande. Bei kleinen Absorptionskonstanten unterhalb etwa 1 mm^{-1} kann man den Beginn der Absorption mit indirekten Band-Band-Übergängen erklären. Dies verschieben die Absorption wie beim Germanium um etwa $1/10 \text{ eV}$ in Richtung langer Wellen. Der Abfall der Kante in diesem Gebiet ist in der logarithmischen Darstellung der Fig. 8, ähnlich wie es URBACH³⁹ bei den Silberhalogeniden gefunden hat, proportional zu $h\nu/kT$.

Demnach liegt im TlCl die Kante der kontinuierlichen Band-Band-Absorption um $1,5 \text{ eV}$ langwelliger als die erste mit den Alkalisalzen vergleichbare Excitonenbande. Bei den Alkalijodiden haben TAFT und PHILIPP^{40,41} durch Messung des äußeren Photoeffektes gefunden, daß sich eine Stufe auf der kurzwelligen Seite der ersten Excitonenbande als Kante der Band-Band-Übergänge deuten läßt; hier setzt die kontinuierliche Absorption also erst bei höheren Photonen-Energien ein als die langwelligste Excitonenbande. Dagegen liegt nach OKAMOTO⁹ bei den Silbersalzen ähnlich wie bei TlCl die erste Excitonenbande um $1,5 \text{ eV}$ kurzwelliger als die Kante der Band-Band-Übergänge.

Extrapoliert man die lineare Temperaturverschiebung der Kante in das Gebiet tiefer Temperaturen, wie es in Fig. 7 angedeutet ist, so sollte die durch Band-Band-Übergänge bedingte Absorption erst bei $3,5 \text{ eV}$ einsetzen. Sie wird aber überdeckt von der Bande I, die bei tieferen Temperaturen allein den Beginn der Absorption bestimmt. In diesem Verhalten zeigt die Bande I, die nicht mit einer Ionenanregung erklärt werden konnte, eine Verwandtschaft mit den an Halbleitern gemessenen Excitonenbanden. Die Bande I kann nur im normalen TlCl -Gitter gemessen werden; man findet sie weder im Spektrum der amorphen TlCl -Struktur, noch in dem des thalliumaktivierten KCl -Phosphors*. Ähnlich wie die Halbleiter-Excitonenbanden wird also die langwelligste Excitonenbande im TlCl vorwiegend durch Eigenschaften des ganzen Kristalls und nicht durch die der einzelnen Gitterbausteine bestimmt.

* In entsprechendem Sinne verhält sich die langwelligste Bande des TlBr (Tabelle 3). Auch sie ist weder im Spektrum der amorphen TlBr -Schicht noch in dem des Phosphors nachzuweisen.

³⁸ DASH, C., u. R. NEWMAN: Phys. Rev. **99**, 1151 (1951).

³⁹ URBACH, F.: Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).

⁴⁰ TAFT, E. A., u. H. R. PHILIPP: J. Phys. Chem. Solids **3**, 1 (1957).

⁴¹ PHILIPP, H. R., u. E. A. TAFT: J. Phys. Chem. Solids **1**, 159 (1956).

Die Übergangsstellung des TlCl zwischen den reinen Ionenkristallen und den reinen Halbleitern tritt damit auch in seinem Absorptionsspektrum zutage. Die kurzwelligen Excitonenbanden werden in ihrer spektralen Lage durch den heteropolaren Anteil der TlCl -Bindung bestimmt. Dagegen zeigt das TlCl in den Eigenschaften seiner langwelligsten Excitonenbande und in dem Verlauf seiner Absorptionskante eine merkliche Verwandtschaft mit den Halbleitern.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. HILSCH, sowie Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr förderndes Interesse. Mein Dank gebührt ebenso Herrn Dozenten Dr. W. BUCKEL für viele wertvolle Diskussionen und Herrn Elektromeister E. STEIL für die stets prompte Belieferung mit flüssigem Wasserstoff. Für eine Bereitstellung von Hilfsmitteln dankt Professor HILSCH der Research Corporation.

Atmosphärischer Staub und Fluoreszenz

Nachtrag zu dem Artikel „Verfärbung und Lumineszenz. VI“¹

Von

KARL PRZIBRAM*

(Eingegangen am 22. Februar 1959)

Neuere Versuche haben ergeben, daß die im Abschnitt 8 der genannten Arbeit beschriebene, als durch Tempern reversible Fluoreszenz bezeichnete Erscheinung nicht so sehr von Wasser als vielmehr von atmosphärischem, wahrscheinlich organischem Staub herrührt, der, auf pulverförmige anorganische Stoffe niedergeschlagen, nach passender Wärmebehandlung stärkere Fluoreszenz verursacht.

Auch die Fluoreszenz des „reinen“ Wassers und des Schnees kann jetzt solchem Staub zugeschrieben werden. Für die grünlich-bläuliche Fluoreszenz *magmatischer* Mineralien, wie vieler Feldspate, die keine Radio-Photolumineszenz zeigen, und deren Fluoreszenzvermögen trotzdem durch Glühen zerstört wird, könnte doch adsorbiertes Wasser verantwortlich sein, es wäre denn, man entschlösse sich zu der Annahme, es seien da doch im Laufe geologischer Zeiträume organische Substanzen spurenweise entstanden oder eingedrungen, was nach OPARIN² durchaus nicht ausgeschlossen erscheint.

Eine ausführlichere Mitteilung wird im Wiener Anzeiger erscheinen³.

* Wien, Institut für Radiumforschung.

¹ PRZIBRAM, K.: Z. Physik **154**, 111 (1959).

² OPARIN, A. I.: Die Entstehung des Lebens auf der Erde, 3. Aufl. Berlin 1959.

³ PRZIBRAM, K.: Wien. Anz., 19. Febr. 1959.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Zur Theorie der Vorwärtsasymmetrie bei der Photospaltung des Deuterons

Von

BISWARUP BANERJEE* und GUSTAV KRAMER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. Februar 1959)

The forward asymmetry in the differential cross section for the photo disintegration of the deuteron has been calculated on the basis of a phenomenological theory for energies up to 80 MeV. The formulas for this asymmetry, which come from the $E1$ - $E2$ - and $M1$ - $M2$ -interference, are given, assuming the validity of SIEGERT's theorem. The $E2$ - and $M2$ -amplitudes are calculated approximately, using the Hulthén wavefunction with a 4% D-state admixture for the ground state and scattered waves determined by the phase shifts given by Marshak for the final states. The contribution of the $M1$ - $M2$ -interference turns out to be unimportant for the asymmetry, the $E1$ - $E2$ -interference giving the main effect. In the differential cross section, $d\sigma/d\Omega = a + b \sin^2 \vartheta + c \cos \vartheta + d \cos \vartheta \sin^2 \vartheta$, we have obtained a very low value for c and the ratio c/d is approximately equal to $a/3b$. This is in contradiction to the assumption $c/d = a/b$ made in the previous analysis of the experimental data. This ratio seems to be insensitive to the value of the D-state admixture.

For the lower energies $E_\gamma = 10$ MeV and $E_\gamma = 20$ MeV the theoretical values for " d " are in agreement with the experimental ones. For the energies 54 and 80 MeV we have made a comparison of the theoretical differential cross section $d\sigma/d\Omega$, taking into account the values for " a " and " b ", obtained in a former work¹, with the measured $d\sigma/d\Omega$.

§ 1. Einleitung

Im Bereich mittlerer γ -Energien ($10 \text{ MeV} < E_\gamma < 100 \text{ MeV}$) ist der Photoeffekt des Deuterons zwar noch im wesentlichen durch Dipolabsorption bestimmt, doch ist experimentell seit langem bekannt, daß sich bereits zwischen 10 und 20 MeV γ -Energie die Quadrupolabsorption durch eine Interferenz mit der Dipolabsorption in der Winkelverteilung der Photoprotonen durch Auftreten einer Vorwärtsasymmetrie bemerkbar macht¹⁻³. Auch bei höheren γ -Energien als 20 MeV ist die Asymmetrie gemessen worden⁴⁻⁶. Die gemessene Winkelverteilung der

* Jetzige Adresse: Theoretical Physics Department, The Physical Laboratories of the University of Manchester, Manchester (England).

¹ WÄFFLER, H., u. S. YOUNIS: Helv. phys. Acta **24**, 483 (1951).

² KROHN jr., V.E., u. E.F. SCHRADER: Phys. Rev. **86**, 391 (1952).

³ HALPERN, J., u. E.V. WEINSTOCK: Phys. Rev. **91**, 934 (1953).

⁴ LEW ALLEN jr.: Phys. Rev. **98**, 705 (1955).

⁵ WHALIN, E.A., B.D. SCHRIEVER u. A.O. HANSON: Phys. Rev. **101**, 377 (1956).

⁶ ALEKSANDROW, U.A., N.B. DELONE, L.I. SLOVOKHOTOV, G.A. SOKOL u. L.N. SHTARKOW: Soviet Phys. (JETP) **6**, 472 (1958).

Protonen hat die folgende Form¹⁻⁶

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a + b \sin^2 \vartheta + c \cos \vartheta + d \sin^2 \vartheta \cos \vartheta, \quad (1)$$

wobei ϑ den Winkel zwischen dem Impuls des γ -Quants und dem Impuls des Protons im Schwerpunktsystem bezeichnet.

Der isotrope Term „ a “ und der Term „ b “ in der Winkelverteilung kann durch reine Dipolabsorption erklärt werden^{7,8}. Die Größen „ c “ und „ d “ ergeben sich durch Interferenz der $E1$ -Übergänge:

$$\{^3S_1 + ^3D_1\} \rightarrow \{^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 + ^3F_2\}$$

mit den $E2$ -Übergängen:

$$\{^3S_1 + ^3D_1\} \rightarrow \{^3S_1 + ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3 + ^3G_3\}$$

einerseits und durch Interferenz der $M1$ -Übergänge

$$\{^3S_1 + ^3D_1\} \rightarrow \{^1S_0, ^1D_2\}$$

mit den $M2$ -Übergängen:

$$\{^3S_1 + ^3D_1\} \rightarrow \{^1P_1, ^1F_3\}$$

andererseits.

Leider sind die Winkelverteilungen noch nicht so genau gemessen, daß sich die Asymmetrieparameter „ c “ und „ d “ unabhängig voneinander aus ihnen bestimmen lassen. Daher hat man im Bereich zwischen 10 und 20 MeV γ -Energie den Parameter „ c “ gleich Null gesetzt. Dies ist eine vernünftige Näherung, da „ c “ auch theoretisch verschwindet, wenn man erstens die Aufspaltung der Streuphasen in den 3P_j und 3D_j -Zuständen vernachlässigt und zweitens die Übergänge aus dem 3D_1 -Zustand des Grundzustandes nicht berücksichtigt. Die Aufspaltung der Triplettphasen ist für niedrige Energien wirklich gering^{9,10} und wie bei der Berechnung der $E1$ -Übergänge in B I gezeigt wurde, tragen die Übergänge aus dem 3D_1 -Zustand erst bei höheren Energien wesentlich bei⁸. Durch Interferenz der magnetischen Übergänge $^3S_1 + ^3D_1 \rightarrow ^1S_0, ^1D_2$ und $^3S_1 + ^3D_1 \rightarrow ^1P_1, ^1F_3$ erhält man jedoch noch einen Beitrag zu „ c “, der aber klein ist.

Bei den größeren γ -Energien $E_\gamma > 20$ MeV führen fast alle Autoren eine Analyse der experimentellen Daten nach der Formel⁴⁻⁶

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (a + b \sin^2 \vartheta) (1 + 2\beta \cos \vartheta) \quad (2)$$

durch. Sie nehmen also von vornherein an, daß sich in (1) die Größen „ c “ zu „ d “ wie „ a “ zu „ b “ verhalten. Für diese Annahme fehlt jedoch bis jetzt

⁷ DE SWART, J. J., u. R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **111**, 272 (1958).

⁸ BANERJEE, B., G. KRAMER u. L. KRÜGER: Z. Physik **153**, 630 (1958); im weiteren Verlauf der Arbeit als B I zitiert.

⁹ GAMMEL, J., u. R. THALER: Phys. Rev. **107**, 291, 1337 (1957).

¹⁰ SIGNELL, P. S., u. R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **109**, 1229 (1958).

die theoretische Begründung. Wie bereits bemerkt wurde, erhält man nur dann durch Interferenz der $E1$ - und $E2$ -Übergänge einen Beitrag zu „ c “, wenn man die D -Beimischung im Anfangszustand bzw. die Aufspaltung der einzelnen 3P_J - und 3D_J -Phasen durch die nichtzentralen Kräfte im Endzustand berücksichtigt. Diese Phasenverschiebungen sind aus der Analyse der Nukleon-Nukleon-Streuung bekannt^{9,10}. Die einzelnen $E1$ -Amplituden wurden in ⁷ und in B I für verschiedene Annahmen über den Grundzustand des Deuterons berechnet. In dieser Arbeit bestimmen wir unter denselben Voraussetzungen über den Grundzustand des Deuterons wie in B I die $E2$ -Amplituden, und können damit „ c “ und „ d “, insbesondere das Verhältnis c/d bestimmen. Ferner berechnen wir den Beitrag der $M1$ - $M2$ -Interferenz zu „ c “ und „ d “. In § 2 geben wir die Formeln für die Größen „ c “ und „ d “ an, und diskutieren die zugrunde gelegten Approximationen. § 3 enthält die Ergebnisse und die Diskussion der Beiträge der verschiedenen Übergänge. In § 4 geben wir eine Zusammenfassung der Resultate und deren Diskussion.

§ 2. Formeln und Voraussetzungen

Wie bereits erwähnt, ergeben die $E1$ - und $E2$ -Übergänge einen Beitrag zu „ c “ und „ d “ in der Winkelverteilung. Bei der Ableitung der Formeln für diese Größen c_{E2} und d_{E2} wurde das Siegert-Theorem benutzt. Man erhält dann^{*}:

$$c_{E2} = \frac{B(k)}{120} \frac{k\gamma}{\alpha} \left\{ L_0 [4M_0 \cos(\delta_{10} - \delta_{01}) + \right. \\ + 4M_1 \cos(\delta_{10} - \delta_{21}) - 4M_3 \cos(\delta_{10} - \delta_{23}) - 8M_4 \cos(\delta_{10} - \delta_{43})] + \\ + L_1 [-6M_0 \cos(\delta_{11} - \delta_{01}) + 3M_1 \cos(\delta_{11} - \delta_{21}) + 5M_2 \cos(\delta_{11} - \delta_{22}) - \\ - 8M_3 \cos(\delta_{11} - \delta_{23}) + 12M_4 \cos(\delta_{11} - \delta_{43})] + \\ + L_2 [2M_0 \cos(\delta_{12} - \delta_{01}) - 7M_1 \cos(\delta_{12} - \delta_{21}) - 5M_2 \cos(\delta_{12} - \delta_{22}) \\ + 12M_3 \cos(\delta_{12} - \delta_{23}) - 4M_4 \cos(\delta_{12} - \delta_{43})] + \\ + L_3 [-12M_0 \cos(\delta_{32} - \delta_{01}) - 3M_1 \cos(\delta_{32} - \delta_{21}) + 5M_2 \cos(\delta_{32} - \delta_{22}) - \\ - 2M_3 \cos(\delta_{32} - \delta_{23}) + 24M_4 \cos(\delta_{32} - \delta_{43})] \} \quad (3)$$

$$d_{E2} = \frac{B(k)}{60} \frac{k\gamma}{\alpha} \left\{ L_0 [5M_3 \cos(\delta_{10} - \delta_{23}) + 10M_4 \cos(\delta_{10} - \delta_{43})] + \right. \\ + L_1 [5M_2 \cos(\delta_{11} - \delta_{22}) + 10M_3 \cos(\delta_{11} - \delta_{23}) - 15M_4 \cos(\delta_{11} - \delta_{43})] + \\ + L_2 [9M_1 \cos(\delta_{12} - \delta_{21}) + 10M_2 \cos(\delta_{12} - \delta_{22}) + 6M_3 \cos(\delta_{12} - \delta_{23}) + \\ + 5M_4 \cos(\delta_{12} - \delta_{43})] + \\ + L_3 [15M_0 \cos(\delta_{32} - \delta_{01}) + 6M_1 \cos(\delta_{32} - \delta_{21}) - 10M_2 \cos(\delta_{32} - \delta_{22}) + \\ + 4M_3 \cos(\delta_{32} - \delta_{23}) + 15M_4 \cos(\delta_{32} - \delta_{43})] \} \quad (4)$$

* Diese Formeln stimmen mit denen von J. J. DE SWART abgeleiteten für c und d überein, wenn man diese weiter auswertet. Wir danken Herrn Dr. J. J. DE SWART für die Übersendung eines Preprints vor der Veröffentlichung.

Die Kopplung zwischen den Zuständen 3P_2 und 3F_2 , 3S_1 und 3D_1 sowie 3F_3 und 3G_3 durch die Tensorkräfte ist in diesen Formeln vernachlässigt. δ_{lj} sind die Phasenverschiebungen in den Triplettzuständen mit Bahndrehimpuls l und Gesamtdrehimpuls j . Die Übergangsamplituden M_0 , M_1 , M_2 , M_3 und M_4 sind folgendermaßen definiert:

$$\left. \begin{aligned} M_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\infty v_{01}(kr) w(r) (\alpha r)^2 dr \\ M_1 &= \int_0^\infty v_{21}(kr) \left(u(r) - \frac{1}{\sqrt{2}} w(r) \right) (\alpha r)^2 dr \\ M_2 &= \int_0^\infty v_{22}(kr) \left(u(r) + \frac{1}{\sqrt{2}} w(r) \right) (\alpha r)^2 dr \\ M_3 &= \int_0^\infty v_{23}(kr) \left(u(r) - \frac{\sqrt{2}}{7} w(r) \right) (\alpha r)^2 dr \\ M_4 &= \frac{3\sqrt{2}}{7} \int_0^\infty v_{43}(kr) w(r) (\alpha r)^2 dr. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Konstante $B(k)$ ist definiert wie in B I. Alle darin vorkommenden Größen, ebenso wie die Radial-Funktionen $u(r)$ und $w(r)$ für den Grundzustand, die Radialfunktionen $v_{lj}(kr)$ im Endzustand und die Amplituden L_0 , L_1 , L_2 und L_3 sind in B I angegeben worden. $k_\gamma = \omega/c$ bezeichnet die Wellenzahl des γ -Quants.

Durch Interferenz der M_1 - und M_2 -Singulettübergänge ${}^3S_1 \rightarrow {}^1S_0$, ${}^3D_1 \rightarrow {}^1D_2$ und ${}^3S_1 + {}^3D_1 \rightarrow {}^1P_1$, ${}^3D_1 \rightarrow {}^1F_3$ erhält man noch einen Beitrag zur Winkelverteilung, der proportional $\cos \vartheta$ ist. Es ergibt sich für c_{M2} und d_{M2} :

$$\left. \begin{aligned} c_{M2} &= (\mu_P^2 - \mu_N^2) \left(\frac{\alpha \hbar}{Mc} \right)^2 B(k) \frac{k_\gamma}{\alpha} \times \\ &\times \left\{ K_0 K_1 \cos(\Delta_{00} - \Delta_{11}) - \frac{1}{\sqrt{2}} K_1 K_2 \cos(\Delta_{22} - \Delta_{11}) - \right. \\ &\left. - K_0 K_3 \cos(\Delta_{00} - \Delta_{33}) + \frac{1}{\sqrt{2}} K_2 K_3 \cos(\Delta_{22} - \Delta_{33}) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} d_{M2} &= (\mu_P^2 - \mu_N^2) \left(\frac{\alpha \hbar}{Mc} \right)^2 B(k) \frac{k_\gamma}{\alpha} \left\{ \frac{3}{\sqrt{2}} K_2 K_1 \cos(\Delta_{22} - \Delta_{11}) + \right. \\ &\left. + \frac{5}{2} K_0 K_3 \cos(\Delta_{00} - \Delta_{33}) + \sqrt{2} K_2 K_3 \cos(\Delta_{22} - \Delta_{33}) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Dabei sind die Amplituden K_0 und K_2 in B I definiert. Die Amplituden K_1 bzw. K_3 für die Übergänge ${}^3S_1 + {}^3D_1 \rightarrow {}^1P_1$ bzw. ${}^3D_1 \rightarrow {}^1F_3$ stehen für

folgende Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \int_0^\infty U_{11}(kr) \left(u(r) - \frac{1}{10} \bar{w}(r) \right) \alpha r dr \\ K_3 &= \frac{3}{5} \sqrt{2} \int_0^\infty U_{33}(kr) w(r) \alpha r dr \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Um Verwechslungen mit den Triplettphasen zu vermeiden, sind die Singulettphasen mit Δ_{lj} bezeichnet worden (in B I wurden die 1S_0 - bzw. 1D_2 -Phase δ_{00} bzw. δ_{22} genannt).

Die Funktionen $U_{lj}(kr)$ sind die Radialfunktionen für den Singulettzustand, die ebenso normiert sind wie die Radialfunktionen $v_{lj}(kr)$ im Triplettzustand nach Gl. (8) in B I.

Da die Größen „ c “ und „ d “ durch Interferenz der Dipolübergänge und der Quadrupolübergänge zustande kommen, hängen also „ c “ und

Tabelle 1. Phasenverschiebungen in Grad

E_L [MeV]	E_γ [MeV]	δ_{01}	δ_{21}	δ_{22}	δ_{23}	δ_{42}	Δ_{11}	Δ_{33}
18	11,3	74,4	— 1,4	1,0	0,1	— 0,0	— 4,8	— 0,0
40	22,5	57,5	— 5,5	5,3	0,9	— 0,3	— 10,5	— 0,3
100	53,7	34,5	— 16,8	19,3	6,1	— 3,2	— 18,5	— 2,4
150	80,5	22,9	— 23,3	25,9	10,0	— 5,6	— 22,1	— 4,0

E_L ist die Energie im Laborsystem, E_γ die γ -Energie im Schwerpunktsystem.

„ d “ erstens von den Phasenverschiebungen δ_{lj} bzw. Δ_{lj} und den Amplituden L_j , bzw. K_j der Zustände ab, die durch Dipolabsorption der γ -Quanten erreicht werden. Für diese Phasenverschiebungen verwenden wir dieselben Werte wie in B I, die dort in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Amplituden L_0 , L_1 , L_2 , L_3 , K_0 und K_2 sind in B I berechnet worden (Tabelle 3 und 5). Zweitens hängen „ c “ und „ d “ von den Phasenverschiebungen δ_{lj} bzw. Δ_{lj} und den Amplituden M_j bzw. K_j der Zustände ab, in die das NP-System durch Quadrupolabsorption übergeht. Diese Phasenverschiebungen wurden ebenso wie die 3P_j - und 1S_0 -Phasen in B I den Analysen von MARSHAK¹¹ entnommen, die wir in der Tabelle 1 noch einmal zusammengestellt haben.

Die $E2$ - bzw. $M2$ -Amplituden M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 bzw. K_1 , K_3 haben wir nur approximativ berechnet, indem wir für die Radialfunktionen $v_{lj}(kr)$ in den Zuständen 3S_1 , $^3D_{1,2,3}$ und $U_{11}(kr)$ im 1P_1 -Zustand folgenden Ansatz gemacht haben:

$$\left. \begin{aligned} v_{lj}(kr) &= kr \{ \cos \delta_{lj} j_l(kr) - \sin \delta_{lj} n_l(kr) \} & \text{für } r \geq R \\ v_{lj}(kr) &= kr \cos \delta_{lj} j_l(kr) & \text{für } r_c \leq r < R \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

¹¹ MARSHAK, R. E.: Proc. of the Seventh Rochester Conf. on High Energy Physics, Chap. III, p. III, 12. New York: Interscience Publishers Inc. 1957.

und ebenso für $U_{11}(kr)$. $j_l(kr)$ bzw. $n_l(kr)$ sind die sphärischen Bessel- bzw. Neumann-Funktionen. R ist die Reichweite des Potentials der Kernkräfte, für die wie in B I die Werte $R_S = 1,9$ fe für die Singulettkräfte und $R_t = 1,5$ fe für die Triplettkräfte gewählt wurde. DE SWART⁷ hat diese Approximation bei der Berechnung gewisser $E1$ -Amplituden L_j angewandt und mit den exakten Rechnungen verglichen. Die Abweichungen betrugen nur wenige Prozent. In diesem Falle wurde für die Wellenfunktion des Deuterons die Gartenhaus-Wellenfunktion gewählt, für die der Prozentsatz der 3D -Beimischung im Grundzustand 6,7% beträgt*. Da in den Quadrupolintegralen noch ein Faktor r^2 für $kr \ll 1$ mehr vorkommt als in den Dipolintegralen, spielt der wirkliche Verlauf von $v_{lj}(kr)$ bzw. $U_{lj}(kr)$ für kleine r eine noch geringere Rolle als in den Dipolintegralen. Daher sollte diese Approximation für die Quadrupolintegrale noch besser sein. Die 1P_1 -Amplitude K_1 , für die diese Approximation höchstens so gut ist wie für die Amplituden L_j , ist, da sie nur durch Interferenz mit den $M1$ -Übergängen beiträgt, von geringerem Interesse. Für den Grundzustand des Deuterons haben wir dieselben Hulthén-Wellenfunktionen wie in B I benutzt, die zu einem $p_D = 0,04$ gehören.

§ 3. Ergebnisse

a) Interferenz mit $E2$ -Übergängen. Wie in B I haben wir die Amplituden für die vier γ -Energien 11,3, 22,5, 53,7 und 80,5 MeV berechnet. Wir geben wieder die Amplituden für die Übergänge die vom 3S_1 -Zustand

Tabelle 2. *Integrale $^3S_1 \rightarrow ^3D_{1,2,3}$ und $^3D_1 \rightarrow ^3D_{1,2,3}$ in fe*

E_γ [MeV]	M_B^S	M_1^S	M_2^S	M_3^S	M_B^D	M_1^D	M_2^D	M_3^D	M_{oB}
11,3	2,190	2,156	2,214	2,192	0,265	0,257	0,270	0,265	0,0601
22,5	0,932	0,908	0,948	0,936	0,182	0,170	0,192	0,184	0,0039
53,7	0,277	0,299	0,233	0,269	0,084	0,084	0,076	0,082	-0,0196
80,5	0,152	0,216	0,052	0,116	0,050	0,058	0,032	0,044	-0,0151

und vom 3D_1 -Zustand des Grundzustandes ausgehen, gesondert an. Dazu führen wir noch folgende Definitionen ein:

$$M_j^S = \int_0^\infty v_{2j}(kr) u(r) (\alpha r)^2 dr$$

$$M_j^D = \int_0^\infty v_{2j}(kr) w(r) (\alpha r)^2 dr$$

für $j = 1, 2, 3$. (10)

Diese Integrale sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch die Integrale in Bornscher Näherung ($\delta_{lj} = 0$) M_B^S und M_B^D hinzugefügt worden.

* Wir haben die Güte dieser Approximation auch für unsere $E1$ -Amplituden L_j nachgeprüft und ebenfalls nur geringe Abweichungen von den exakten Werten gefunden.

Auf Grund der Gl. (5) erhält man die Amplituden M_1 , M_2 und M_3 für die Übergänge ${}^3S_1 \rightarrow {}^3D_1 \rightarrow {}^3D_{1,2,3}$. Zusammen mit den Amplituden für die Übergänge ${}^3D_1 \rightarrow {}^3S_1$ und ${}^3D_1 \rightarrow {}^3G_3$ geben wir diese in Tabelle 3 an. Das Integral M_4 ist nur in Bornscher Näherung ($\delta_{43} = 0$) berechnet worden.

Damit sind alle zur Berechnung der Größen c_{E2} und d_{E2} nötigen Amplituden bekannt. c_{E2} und d_{E2} können jetzt nach Gl. (3) und (4) bestimmt werden. Um den Einfluß der verschiedenen Übergänge, der Phasenverschiebungen und der Größe der D -Amplitude im Grundzustand zu untersuchen, haben wir c_{E2} und d_{E2} für die folgenden vier Spezialfälle berechnet:

I. Bornsche Näherung und Vernachlässigung der D -Beimischung im Grundzustand,

Tabelle 3. $E2$ -Amplituden in fe

E [MeV]	M_0	M_1	M_2	M_3	M_4
11,3	-0,0301	1,974	2,404	2,139	0,1395
22,5	-0,0501	0,787	1,084	0,8985	0,134
53,7	-0,0253	0,240	0,286	0,253	0,092
80,5	-0,0165	0,1755	0,075	0,107	0,075

II. Bornsche Näherung und $p_D = 0,04$,

III. Wechselwirkung im Endzustand und $p_D = 0,04$,

IV. Wechselwirkung im Endzustand und $p_D = 0,067$.

Zu I. In diesem Spezialfall, der der Schiffschen Theorie bei der Behandlung der $E1$ -Absorption entspricht, ist $c_{E2} = 0$. c_{E2} verschwindet sogar schon, wenn man nur die Aufspaltung der Phasen vernachlässigt, also $\delta_{10} = \delta_{11} = \delta_{12}$ und $\delta_{21} = \delta_{22} = \delta_{23}$ setzt. Für d_{E2} ergibt sich in dieser Theorie die einfache Gleichung:

$$d_{E2} = \frac{3}{4} B(k) \frac{k_\gamma}{\alpha} L M.$$

Dabei ist also $\delta_1 = \delta_2 = 0$ und für $L_0 = L_1 = L_2 = L$ und $M_1 = M_2 = M_3 = M$ geschrieben worden.

Zu II. Hier sind alle Phasenverschiebungen gleich Null gesetzt worden. Die Amplituden L_0 , L_1 und L_2 haben dann die Werte, die wir mit Hilfe von Gl. (25) in B I aus I^B und J^B (angegeben in Tabelle 2a und 2b in B I) berechnet haben, während M_1 , M_2 und M_3 auf Grund von Gl. (5) aus M_B^S und M_B^D aus Tabelle 2 gebildet wurden. M_{0B} wurde in Tabelle 2 angegeben und L_3 bzw. M_4 wurden nur in Bornscher Näherung bestimmt.

Zu III. In diesem Fall wird c_{E2} und d_{E2} für die, — bis auf die bei der Berechnung der $E2$ -Amplituden verwendeten Approximationen — exakte Theorie angegeben. Dabei sind alle Übergänge berücksichtigt. Die $E1$ -Amplituden wurden Tabelle 3 in B I und die $E2$ -Amplituden Tabelle 3 entnommen. Bei der Berechnung dieser Amplituden wurde als

Wellenfunktion des Grundzustandes eine solche verwendet, deren D -Beimischung $p_D = 0,04$ beträgt.

Zu IV. Es ist bekannt, daß die Größen „ a “ und „ b “, insbesondere „ a “, in der Winkelverteilung von der D -Beimischung p_D abhängig sind. Für größere γ -Energien nehmen mit wachsendem p_D das „ a “ zu und „ b “ ab. Bei der Berechnung von „ c “ und „ d “ wirkt sich der angenommene Wert für p_D einmal auf die Größe der Dipolintegrale L_j , zum anderen auf die Größe der Quadrupolintegrale M_j aus. Von den einzelnen M_j sollte das M_0 am stärksten von p_D abhängen. M_0 ist aber, wie man Tabelle 3 entnimmt, bedeutend kleiner als M_1 , M_2 , M_3 und M_4 und liefert daher zu c_{E2} und d_{E2} nur einen geringen Beitrag. Die Amplituden M_1 , M_2 und M_3 sollten wenig von p_D abhängen. Denn die 3D_1 -Funktion $w(r)$ wird nur im Bereich kleiner r (r kleiner als die Reichweite der Kernkräfte) von der Größe für p_D wesentlich beeinflußt. Dieser Bereich der

Tabelle 4. c_{E2} und d_{E2} in μb

E_γ [MeV]	I		II		III		IV	
	c_{E2}	d_{E2}	c_{E2}	d_{E2}	c_{E2}	d_{E2}	c_{E2}	d_{E2}
11,3	0	27,7	0,12	28,2	0,16	27,6	—	—
22,5	0	17,2	0,34	17,55	0,37	16,7	0,41	15,8
53,7	0	7,37	0,59	7,45	0,61	5,85	0,69	5,54
80,5	0	4,45	0,64	4,54	0,64	2,39	0,74	2,39

Variablen r liefert aber in dem betrachteten Energiegebiet wegen des Verhaltens des Integranden proportional r^5 für $kr \ll 1$, abgesehen von $w(r)$, nur einen geringen Beitrag zu dem gesamten Integral M_1^D , M_2^D oder M_3^D . Zum Vergleich sei bemerkt, daß sich die Integranden in den $E1$ -Amplituden L_0 , L_1 , L_2 wie r^3 für $kr \ll 1$, abgesehen von $w(r)$, verhalten. M_4 wird sich mit einem Integranden proportional, $r^7 w(r)$ für $kr \ll 1$ bei einer Vergrößerung von p_D kaum ändern. Was die Frage des Einflusses von p_D auf c_{E2} durch die Amplituden M_1 , M_2 , M_3 betrifft, so stellt man noch fest, daß der Übergang ${}^3D_1 \rightarrow {}^3G_3$ den Hauptbeitrag zu c_{E2} liefert, während sich die Beiträge der Übergänge ${}^3S_1 + {}^3D_1 \rightarrow {}^3D_{1,2,3}$ in der Interferenz mit den Übergängen ${}^3S_1 + {}^3D_1 \rightarrow {}^3P_{0,1,2}$, 3F_2 bei der Addition sehr stark kompensieren.

Eine Erhöhung von p_D sollte sich also auf c_{E2} und d_{E2} nur durch die Änderung der Amplituden L_0 , L_1 und L_2 (L_3 ist auch wenig von p_D abhängig) auswirken. Diese Amplituden wurden für ein $p_D = 0,067$ von DE SWART⁷ berechnet. Auf Grund der oben durchgeführten Überlegungen, haben wir daher in Fall IV c_{E2} und d_{E2} mit den „De Swartschen“ L_0 , L_1 , L_2 und L_3 und den von uns berechneten M_0 , M_1 , M_2 , M_3 und M_4 bestimmt.

In Tabelle 4 haben wir die Werte für c_{E2} und d_{E2} für die vier Spezialfälle zusammengestellt.

Durch Vergleich der Werte für die verschiedenen Fälle zieht man folgende Schlüsse: Damit man für c_{E2} einen von Null verschiedenen Wert erhält, ist die Berücksichtigung der D -Beimischung im Grundzustand wichtig. Von den Phasenverschiebungen scheint c_{E2} weniger abhängig zu sein, während sich d_{E2} durch Hinzunahme der Streuphasen stark ändert. Bei Erhöhung von $p_D = 4\%$ auf $p_D = 6,7\%$ wächst c_{E2} höchstens um 15% , während d_{E2} dabei höchstens um ungefähr 5% abnimmt.

b) **Interferenz mit $M2$ -Übergängen.** Da die $M1$ -Amplitude K_0 mit der Energie stark abnimmt, und das $M2$ -Matrixelement den kleinen Faktor $\frac{\mu_P + \mu_N}{\mu_P - \mu_N}$ gegenüber dem $M1$ -Matrixelement enthält, gibt die $M1$ - $M2$ -Interferenz nur einen geringen Beitrag zu „ c “ und „ d “.

Der Vollständigkeit halber haben wir c_{M2} und d_{M2} ausgewertet. Dabei haben wir die Amplitude K_1 in der Näherung berechnet, die wir in §2 erörtert haben. Wir geben in Tabelle 5 die noch nicht berechnete Amplitude K_1 an, K_0 und K_2 sind in B I angegeben worden und K_3 stimmt mit L_3 in B I überein, wenn man $A_{33} = 0$ setzt.

Dazu sind die Ergebnisse für c_{M2} und d_{M2} angeführt.

c) **Gesamtwerte für „ c “ und „ d “ und Vergleich mit den experimentellen Daten.** Durch Addition der berechneten Werte aus der $E1$ - $E2$ -Interferenz und der $M1$ - $M2$ -Interferenz erhalten wir die Gesamtwerte für „ c “ und „ d “ in Tabelle 6; für c_{E2} und d_{E2} nehmen wir konsequenterweise die Ergebnisse für den Fall III.

Zunächst interessiert ein Vergleich des Verhältnisses von $c:d$ mit dem Verhältnis $a:b$. Bildet man $a:b$ auf Grund der in B I gewonnenen Werte für a und b , so stellt man fest, daß

$$\frac{c}{d} \approx \frac{1}{3} \frac{a}{b}$$

ist und nicht $c:d = a:b$, wie es bisher bei der Analyse der gemessenen Winkelverteilungen angenommen wurde.

Zieht man in Betracht, daß sich c_{E2} und d_{E2} nur wenig ändern, wenn man p_D auf $6,7\%$ erhöht — wie wir es in Fall IV festgestellt haben —, so ergibt sich, daß bei Erhöhung von p_D das Verhältnis von c/d noch etwas kleiner wird im Vergleich zu a/b .

Tabelle 5. $M1$ - $M2$ -Interferenz

E_γ [MeV]	K_1 in fe	c_{M2} in μb	d_{M2} in μb
11,3	1,293	0,047	0,071
22,5	0,738	0,009	0,15
53,7	0,358	— 0,033	0,25
80,5	0,213	— 0,025	0,28

Tabelle 6

Gesamtwerte für „ c “ und „ d “ in μb

E_γ [MeV]	c	d	a/b	$3c/d$
11,3	0,21	27,7	0,027	0,023
22,5	0,38	16,8	0,067	0,070
53,7	0,58	6,10	0,32	0,29
80,5	0,62	2,67	0,82	0,69

Für die beiden niedrigsten γ -Energien $E_\gamma = 11,3$ MeV und $E_\gamma = 22,4$ MeV läßt sich nur „ d “ mit den experimentellen Werten vergleichen, „ c “ ist gegen „ d “ vernachlässigbar klein.

WHETSTONE u. a.¹² geben für „ d “ folgende Werte an:

$$E_\gamma = 11 \text{ MeV: } d \equiv 2\beta b = 15,6 \begin{smallmatrix} +11,4 \\ -8,7 \end{smallmatrix} \mu\text{b};$$

$$E_\gamma = 20 \text{ MeV: } d = 22,7 \begin{smallmatrix} +8,6 \\ -7,5 \end{smallmatrix} \mu\text{b}.$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte mit den theoretischen Werten für „ d “ überein. Da bei den beiden höheren γ -Energien

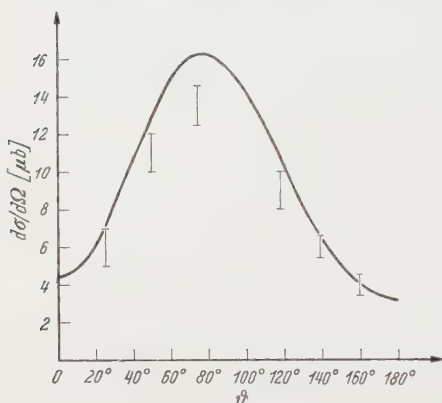


Fig. 1. $d\sigma/d\Omega$ berechnet für $E_\gamma = 53,7$ MeV, verglichen mit den Daten von ALEKSANDROV u. a. für $E_\gamma = 54$ MeV

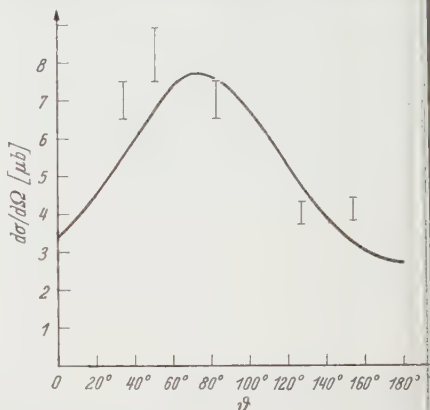


Fig. 2. $d\sigma/d\Omega$ berechnet für $E_\gamma = 80,5$ MeV, verglichen mit den Daten von WHALIN u. a. für $E_\gamma = 80$ MeV

die Analysen der gemessenen Winkelverteilungen nur unter der Annahme $c/d = a/b$ durchgeführt sind, ist ein Vergleich mit den theoretischen Koeffizienten nicht möglich.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, die gemessenen und die aus den theoretisch gewonnenen Koeffizienten a , b , c und d berechneten Winkelverteilungen miteinander zu vergleichen. Dieser Vergleich ist zur Zeit auch noch deswegen von Interesse, weil die in B I zum Vergleich verwendeten experimentellen Werte für a und b unter der Voraussetzung $c/d = a/b$ gewonnen wurden. Diese Annahme beeinflusst natürlich auch etwas die Ergebnisse für „ a “ und „ b “ aus der Analyse. Wir haben den Vergleich mit den Daten von ALEKSANDROV⁶ et al. für $E_\gamma = 54$ MeV und den von WHALIN⁵ et al. für $E_\gamma = 80$ MeV durchgeführt. Die theoretische Winkelverteilung wurde mit den Werten für a und b aus B I und für c und d aus Tabelle 6, Fall III, gewonnen. In Fig. 1 und 2 sind diese Verteilungen dargestellt und die Meßwerte eingezeichnet.

¹² WHETSTONE, A. L., u. J. HALPERN: Phys. Rev. **109**, 2072 (1958).

§ 4. Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Berechnung der Vorwärtsasymmetrie in der Winkelverteilung $d\sigma/d\Omega = a + b \sin^2 \vartheta + c \cos \vartheta + d \cos \vartheta \sin^2 \vartheta$ erhält man einen sehr kleinen Wert für „ c “, der sich hauptsächlich aus der Interferenz des $E2$ -Überganges ${}^3D_1 \rightarrow {}^3G_3$ mit den $E1$ -Übergängen ${}^3S_1 + {}^3D_1 \rightarrow {}^3P_{0,1,2}, {}^3F_2$ ergibt. Der Wert für „ d “ wird im Vergleich mit seinem Wert für die Bornsche Näherung durch die Berücksichtigung der NP -Wechselwirkung im Endzustand vermindert. Der Beitrag der $M1$ - $M2$ -Interferenz zu „ c “ und „ d “ ist gering. Im Gegensatz zu der bei der Analyse der bei höheren Energien gemessenen Winkelverteilungen gemachten Annahme, daß sich c/d wie a/b verhält⁴⁻⁶, zeigt sich jedoch, daß das Verhältnis c/d kleiner als a/b ist, und zwar ist näherungsweise $c/d = 0,3 a/b$. Diese Beziehung ändert sich kaum, wenn man den Prozentsatz der D -Beimischung auf 6,7% erhöht. „ c “ wird dadurch höchstens um 15 % größer, während d ungeändert bleibt. Für die beiden niedrigsten γ -Energien $E_\gamma = 11,3$ MeV und $E_\gamma = 22,5$ MeV ist „ c “ gegenüber „ d “ vernachlässigbar klein, die berechneten Werte für „ d “ stimmen ungefähr mit den Meßwerten überein. Für die beiden höheren γ -Energien $E_\gamma = 54$ MeV und $E_\gamma = 80$ MeV ist nur ein Vergleich der gesamten einmal theoretisch bestimmten und zum anderen der gemessenen Winkelverteilung sinnvoll. Bei Benutzung der in einer früheren Arbeit⁸ berechneten Werte für „ a “ und „ b “ erhält man Verteilungen, die für die Winkel $\vartheta > 90^\circ$ besser mit den gemessenen Verteilungen übereinstimmen, als in Vorwärtsrichtung. Die Diskrepanz zwischen den theoretisch bzw. experimentell gewonnenen Werten für „ a “ und „ b “, die in⁸ verglichen wurden, erscheint bei diesem Vergleich weniger stark.

Herrn Professor Dr. J. H. D. JENSEN danken wir sehr herzlich für anregende Diskussionen. B. BANERJEE möchte ihm besonders für die Aufnahme im Institut für Theoretische Physik seinen Dank aussprechen.

Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching

Über die Entstehung von Hysteresisschleifen der Widerstandskurven im Übergangsgebiet zur Supraleitung

Von

W. MEISSNER und R. DOLL

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Es wurden Messungen an einem Zinndraht angestellt, der dick gegen die Eindringtiefe des Stromes bei Supraleitung war. Schädliche Temperaturerhöhungen und Instabilitäten wurden durch besondere Versuchsanordnungen vermieden. Es ergab sich, daß sowohl bei Änderung des Stromes bei konstanter Temperatur wie bei Änderung der Temperatur bei konstantem Strom stabile Hysteresisschleifen auftreten. Daß BUCKEL und HILSCH¹ bei ihren Messungen, die sehr wertvolle Bedingungen für die Aufnahme von Übergangskurven enthalten, solche Schleifen nicht erhielten, dürfte an folgendem liegen: Die Dicke der von ihnen verwendeten dünnen Schichten ist etwa gleich der Eindringtiefe des Stromes bei Supraleitung und daher der Strom auch bei Supraleitung nahezu ein gleichmäßig verteilter Volumstrom wie bei Normalleitung.

In der Arbeit „Die Stabilisierung des Zwischenzustandes der Supraleitung durch kritische Ströme“¹ kommen BUCKEL und HILSCH (S. 12) zu folgender Feststellung: „Wir glauben nach diesen Untersuchungen, daß alle bisher beobachteten Hysteresiseffekte bei derartigen Stromumwandlungen ihre Ursache in solchen Instabilitäten der verwendeten Schaltanordnungen haben.“ Sie glauben auch (im folgenden Absatz) rechnerisch zeigen zu können, daß bei den Messungen von SCOTT² die nötige Stabilitätsbedingung verletzt ist.

Nun hat MEISSNER 1936 in einer Arbeit mit F.R. HEIDENREICH³ über Änderung von Stromverteilung und magnetischer Induktion beim Eintritt der Supraleitung ausgeführt, daß die von ihm und anderen beobachteten Hysteresisschleifen der Widerstandstemperaturkurven im Übergangsgebiet zur Supraleitung ihn auf folgende Idee brachten: Diese Hysteresisschleifen können nur auftreten, wenn die Stromverteilung im supraleitenden Zustand eine andere als im normalleitenden Zustand ist. Versuche ergaben damals, daß tatsächlich der Volumstrom beim Übergang zur Supraleitung zu einem Oberflächenstrom wird und daß gleich-

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **149**, 1 (1957).

² SCOTT, R.B.: J. Res. Nat. Bur. Stand. **41**, 581 (1948).

³ MEISSNER, W., u. F.R. HEIDENREICH: Phys. Z. **37**, 134 (1936).

zeitig das Magnetfeld aus dem Supraleiter verdrängt wird. Allerdings waren die damaligen Messungen im Übergangsgebiet so ausgeführt, daß nicht die Temperatur sondern der Strom konstant gehalten und der Übergang durch Steigerung oder Absenkung der Temperatur herbeigeführt wurde. Doch kann man offenbar aus genügend vielen Übergangskurven, die bei verschiedenen konstanten Temperaturen durch Stromsenkung oder Stromerhöhung gewonnen werden, ohne weiteres Kurven für den Übergang bei konstantem Strom und veränderter Temperatur ableiten und umgekehrt. Findet man in dem einen Fall Hysteresisschleifen, so müssen sie zwangsläufig auch in dem anderen Fall auftreten. Wenn die Schlüsse der Herren BUCKEL und HILSCH allgemeine Gültigkeit hätten, wären also die 1936 von MEISSNER aus den Hysteresisschleifen gezogenen Folgerungen nicht begründet gewesen. Es ist nun zwar schon nach den neueren Arbeiten von L. RINDERER⁴ und HANS MEISSNER⁵ aus verschiedenen Gründen äußerst unwahrscheinlich, daß diese beobachteten Hysteresisschleifen auf Instabilität durch Temperaturanstieg des Meßobjektes zurückzuführen sind. Aber bei den im folgenden beschriebenen Versuchen konnte durch besondere Maßnahmen nachgewiesen werden, daß Hysteresisschleifen bei Drähten, die dick gegen die Eindringtiefe des Stromes im supraleitenden Zustand sind, auch auftreten, falls Instabilität sicher vermieden wird. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Meßstrom beim Aufnehmen eines Meßpunktes nicht kommutiert wird. Denn beim Kommutieren wird die Übergangskurve stets vom Strom null her durchlaufen, so daß keine Hysteresisschleife entstehen kann, wie schon in ³ von MEISSNER betont ist.

I. Versuchsanordnung

BUCKEL und HILSCH fanden bei ihren Versuchen an dünnen Zinnschichten, daß stabile Übergangskurven (die dann auch keine Hysteresisschleifen aufwiesen) bei nicht genügender Wärmeableitung nur zu erreichen waren, wenn der Restwiderstand der Schicht vor dem Abfall zur Supraleitung groß gegen den äußeren Vorschaltwiderstand vor der Spannungsquelle mit kleinem Innenwiderstand (Spannungsteiler) ist. Bei unserer Untersuchung eines Zinndrahtes von 0,4 mm Dicke und etwa 6 cm Länge ließ sich die vorstehende Bedingung wegen der Kleinheit des Restwiderstandes nicht erfüllen. Es wurde daher eine andere Versuchsanordnung gewählt, die in anderer Weise die Umstände, die Instabilität hervorrufen (oder vortäuschen) können, vermeidet. Auch die Temperaturerhöhung mit wachsender Stromstärke, die bei BUCKEL und

⁴ RINDERER, L.: *Helv. phys. Acta* **19**, 339 (1956).

⁵ MEISSNER, HANS: *Phys. Rev.* **109**, 668 (1958). — MEISSNER, HANS u. R. ZDANIS: *Phys. Rev.* **109**, 681 (1958).

HILSCH wegen schlechten Wärmeübergangs zwischen Schicht und flüssigem Helium erheblich (bis zu mehreren Graden) war, wurde weitgehend beseitigt. Die grundsätzliche Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Der von außen zugeführte Strom J kann entweder durch den Zinn Draht R_{Sn} und den Kupferwiderstand R_p hintereinander geschickt werden, oder es kann R_{Sn} und R_p durch Verbindung von A mit B parallel geschaltet werden, wobei dann der Strom J nicht oben sondern unten (punktirierte Linie) abgeführt wird. Der Kupferwiderstand R_p betrug im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums $5,51 \cdot 10^{-5} \Omega$, während der Restwiderstand von

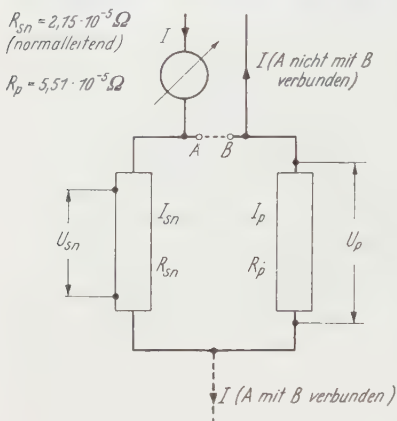


Fig. 1. Versuchsanordnung

R_{Sn} vor Eintritt der Supraleitung $2,15 \cdot 10^{-5} \Omega$ war. Zunächst wurde bei einem Vorversuch R_{Sn} und R_p hintereinander geschaltet und durch Spannungsmessung an R_p und Messung von J der Widerstand R_p in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Im in Betracht kommenden Temperaturgebiet des flüssigen Heliums war die Widerstandsänderung von R_p zu vernachlässigen. Gleichzeitig wurde auch durch Spannungsmessung an R_{Sn} der Restwiderstand desselben bestimmt. Sodann wurden R_{Sn} und R_p parallel geschaltet. Dann konnte durch Messung der Spannung U_p an R_p der R_p durchfließende Strom J_p bestimmt werden. Der Strom J_{Sn} , der R_{Sn} durchfließt, konnte dann aus $J - J_p$ berechnet werden. Bei dieser Parallelschaltung ist nun sozusagen der äußere Strom J unabhängige Veränderliche. Der Strom J_{Sn} stellt sich nach dem Verhalten des Supraleiters entsprechend der an ihm liegenden Spannung U_{Sn} ein. Er kann unter Umständen sogar bei verändertem J konstant bleiben, wie die durchgeführten Messungen zeigten. Das bedeutet rückblickend, daß ohne Parallelschaltung von R_p sehr kleine Änderungen von J , die R_{Sn} aufgezwungen werden, schon starke Änderungen von U_{Sn} , d.h. scheinbare Sprünge bewirken können.

Das magnetische Erdfeld war durch zwei Helmholtz-Spulen kompensiert. Um inagnetische Wirkungen der Stromleitungen zu vermeiden, war Sn von einem Kupferrohr, das als Stromrückleitung diente, umgeben. Zwischen der oberen Stromzuführung zu Sn und dem Kupferrohr war der Widerstand R_p angebracht. Als Verbindung von R_{Sn} mit dem Kupferrohr und von R_p mit dem Kupferrohr dienten durchlöchernte Bleischeiben, die bei den Messungen supraleitend waren. Der Widerstand des dickwandigen Kupferrohres war klein gegen R_{Sn} und R_p .

Um die Temperaturdifferenz zwischen dem Zinndraht und dem flüssigen Helium sehr klein zu halten, wurde durch das Kupferrohr mit einer kleinen Kreiselpumpe ein kräftiger Strom von flüssigem Helium getrieben.

Die gewünschte Temperatur wurde mit einem Heliumdampfdruckthermometer eingestellt. Es wurde die Temperaturskala 1949 benutzt⁶. Das kleine Gefäß des Heliumdampfdruckthermometers, dessen aus dem flüssigen Helium herausführende Kapillare mit einem Vakuummantel umgeben war, befand sich in gleicher Höhe wie die Mitte des Zinndrahtes und wurde auch vom Heliumstrom umspült. Es gab also die mittlere Temperatur des Zinndrahtes an, die wegen des statischen Flüssigkeitsdruckes etwas anders als die am oberen und unteren Ende des Zinndrahtes war. Der Temperaturunterschied zwischen der Mitte und den Stellen, an denen die Potentialdrähte angelötet waren, würde, wenn sich der hydrostatische Druckunterschied des flüssigen Heliums völlig auswirkte, nur $0,0005^\circ$ betragen und liegt schon fast innerhalb der Konstanz der Temperatureinstellung. Aber wegen der sehr kräftigen Strömung des flüssigen Heliums dürfte wegen des Siedeverzuges der Temperaturunterschied noch sehr viel geringer sein als der dem statischen Druckunterschied entsprechende.

HANS MEISSNER⁵ hat den dem statischen Druckunterschied entsprechenden Temperaturunterschied dadurch vermieden, daß er den Meßdraht horizontal lagerte. Doch läßt sich in diesem Fall die rasche Strömung des flüssigen Heliums, wenigstens bei unserer Versuchseinrichtung, schwer erreichen.

Da die Anzeige des Dampfdruckthermometers an einer Spiegelglasskala auf etwa $\pm 1/10$ mm abgelesen werden konnte, erhält man so die Temperatur im verwendeten Temperaturbereich auf etwa $0,0004^\circ$ genau. Um die Temperatur noch konstanter halten und beginnende Temperaturänderungen schon rechtzeitig bemerken zu können, wurde außer dem Dampfdruckthermometer ein hochempfindliches Kohlewiderstandsthermometer, an dem Temperaturänderungen von $0,00015^\circ$ noch gemessen werden konnten, eingebaut. Die Temperatur des Bades wurde bei jedem Meßpunkt, auch bei den Messungen, bei denen Kurven bei konstantem Strom, nicht bei konstanter Temperatur aufgenommen wurden, durch Regelung des Stromes in einer kleinen unten im Heliumbad befindlichen Heizspule konstant gehalten. Der Strom I wurde an einem Präzisionslichtzeigerinstrument abgelesen und auf mindestens $1/100$ konstant gehalten. Die Spannung U_{Sn} wurde mit einem Kompensator und Spiegelgalvanometer mit größerer Genauigkeit als erforderlich gemessen.

⁶ VAN DIJK, H., and D. SHOENBERG: *Nature*, London **164**, 151 (1949).

II. Meßergebnisse

In den Fig. 2—5 sind Meßergebnisse bei konstanten Temperaturen und verändertem Strom unter Parallelschaltung des Zinnwiderstandes

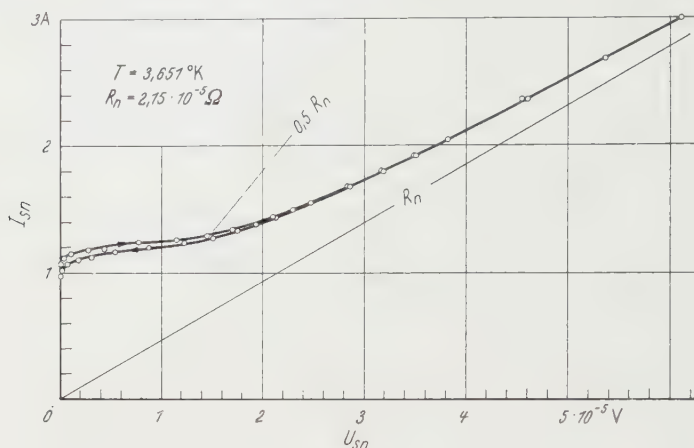


Fig. 2. Übergangskurven bei 3,651° K durch Stromänderung. R_{Sn} und R_p parallel

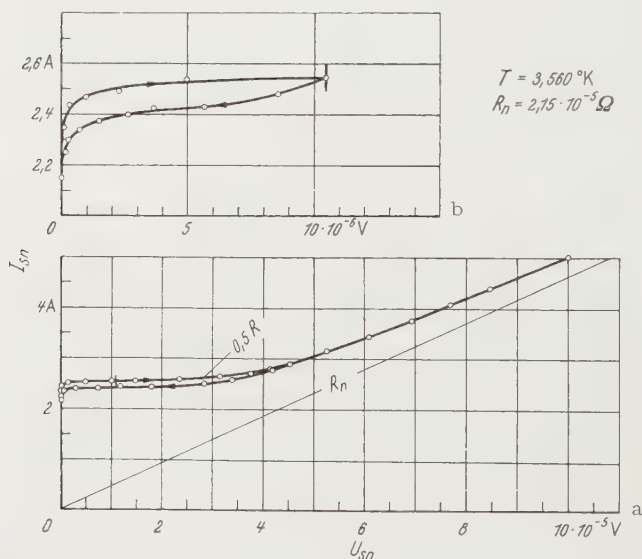


Fig. 3 a u. b. Übergangskurven bei 3,560° K durch Stromänderung. R_{Sn} und R_p parallel. a Durchlaufen des ganzen Übergangsgebietes. b Durchlaufen des unteren Teils des Übergangsgebietes

und des Kupferwiderstandes wiedergegeben. Es ist, wie bei BUCKEL und HILSCH, der Strom I_{Sn} als Funktion der mit Potentialdrähten bestimmten Spannung U_{Sn} aufgetragen. Der zwischen den Potentialmeßstellen

liegende Zinnwiderstand R_{Sn} ist als Quotient von U_{Sn} und J_{Sn} ohne weiteres zu erhalten. Die Meßtemperaturen sind in den Bildern einge-

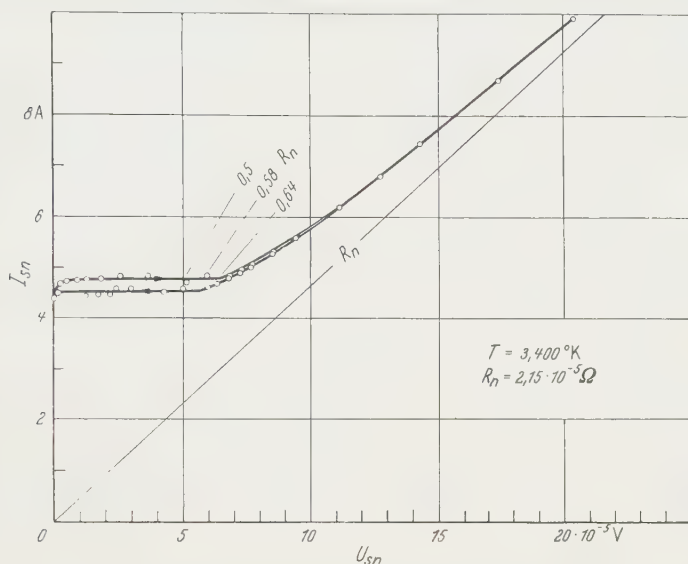


Fig. 4. Übergangskurven bei $3,400^\circ K$ durch Stromänderung R_{Sn} und R_p parallel

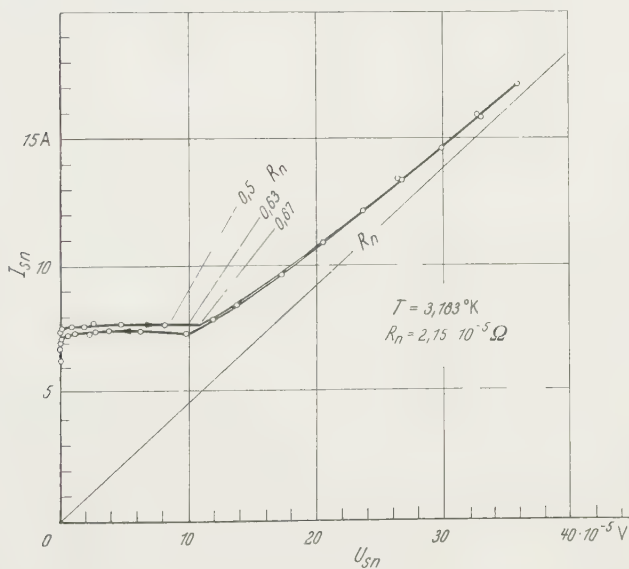


Fig. 5. Übergangskurven bei $3,183^\circ K$ durch Stromänderung R_{Sn} und R_p parallel

tragen. Sie liegen etwa $0,1$ bis $0,6^\circ$ unter dem normalen Sprungpunkt. Die Änderung von J_{Sn} ist im unteren Teil der Kurven sehr viel geringer

als die der Änderung von U_{Sn} entsprechende Änderung des Gesamtstromes J . Man sieht, daß überall Hysteresisschleifen auftreten. Die Streuung der einzelnen Meßpunkte ist sehr viel geringer, als daß durch sie eine Hysteresis vorgetäuscht werden konnte. In Fig. 3 ist auch noch in größerem Maßstab eine Hysteresisschleife wiedergegeben, die dadurch gewonnen wurde, daß der äußere Strom nur soweit gesteigert wurde, daß man nur bis zu einem innerhalb der unteren Hälfte des Spannungsanstiegs liegenden Punkt kam. Dann wurde der Strom J wieder vermindert. Man sieht, daß man auch in diesem Fall eine ausgeprägte Hysteresisschleife erhält, deren Breite auch ungefähr so groß ist wie die Breite der Schleife, wenn die Umkehr erst nach Annäherung an den normalen Restwiderstand erfolgt. Die Breite der Hysteresisschleife wächst etwas mit abnehmender Temperatur. In allen 4 Figuren ist die Gerade eingetragen, die dem halben Restwiderstand entspricht. Man sieht, daß der steile Widerstandsabfall in keinem Fall, wie es auch schon von den früheren Beobachtern festgestellt wurde, beim halben Restwiderstand beginnt, was der von F. LONDON⁷ durchgeführten Annäherungsrechnung entsprechen würde. Überhaupt ist ein ausgeprägter Knick und ein sprunghaft steiler Verlauf in den Anstiegs- oder Abfallskurven höchstens bei den tieferen Temperaturen zu erkennen. Das bei den Messungen von BUCKEL und HILSCH, wegen der in den dünnen Schichten mit wachsender Stromstärke entstehenden Temperaturerhöhung der Schicht (bis zu mehreren Grad), eintretende Fallen des Stromes mit steigender Spannung trat bei unseren Messungen in der Regel nicht ein. Nur bei der tiefsten Temperatur (Fig. 5) ist kurz vor dem steilen Anstieg vielleicht ein kleiner Abfall des Stromes mit wachsender Spannung vorhanden. Hier kann vielleicht schon eine Temperaturerhöhung des Zinn drahtes durch den starken Strom merklich sein. Doch ist auch in diesem Fall wegen unserer Meßanordnung eine Instabilität nicht vorhanden. Man sieht auch an den Kurven von Fig. 4, daß, wie schon einleitend erwähnt, der Strom J_{Sn} durch den Zinn draht bei Steigerung des äußeren, durch die parallelgeschalteten Widerstände R_{Sn} und R_p geschickten Stromes J sogar konstant bleiben kann.

Daraus ergibt sich, daß, wenn man ohne die Parallelschaltung von R_p messen würde, bei einer sehr kleinen Steigerung von J , eine sehr starke Änderung der Spannung U_{Sn} am Zinn, also auch seines Widerstandes auftreten kann, die einen Sprung vortäuscht. Insofern war also das Ergebnis der Messung von BUCKEL und HILSCH eine sehr wertvolle Anregung für die von uns verwendete Meßanordnung mit Parallelwiderstand R_p .

⁷ LONDON, F.: Superfluids, Bd. I. New York: John Wiley & Sons. London: Chapman & Hall 1950.

Um die Frage der Sprünge noch näher zu prüfen, wurde nun weiter eine Messung durchgeführt, bei der R_p nicht zu R_{Sn} parallel geschaltet war, und zwar bei einer Temperatur, die etwa $0,3^\circ$ unterhalb des normalen Sprungpunktes lag. Das Ergebnis zeigt Fig. 6. Man sieht, daß tatsächlich, wie zu erwarten, in diesem Fall, weil J nicht genügend wenig verändert werden konnte, ein scheinbarer Sprung von U_{Sn} auftritt. Aber die gewonnene Hysteresisschleife entspricht durchaus der bei einer ähnlichen Temperatur mit parallel geschaltetem Widerstand R_p erhaltenen Schleife (Fig. 4).

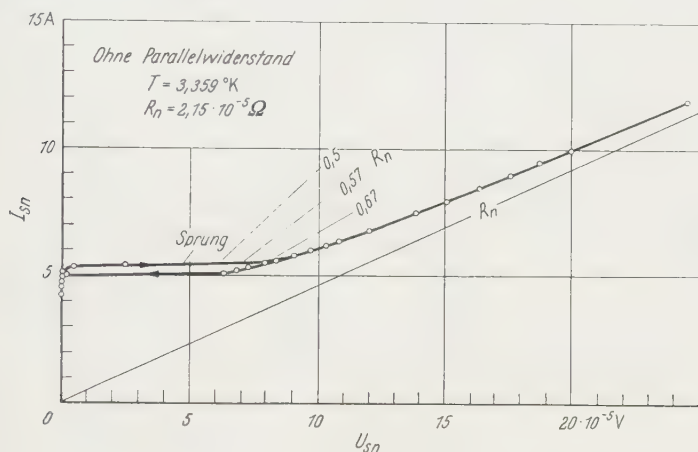


Fig. 6. Übergangskurven bei $3,359^\circ\text{K}$ durch Stromänderung R_{Sn} und R_p hintereinander

Wie schon einleitend gesagt, könnte man, wenn man genügend viele Kurven bei nahliegenden verschiedenen konstanten Temperaturen aufnimmt, aus diesen Kurven auch den Widerstand als Funktion der Temperatur bei konstant gehaltenem Strom entnehmen. Man würde dabei natürlich auch eine Hysteresisschleife erhalten. Man kann aber die Messung, wie es ja früher immer geschah, auch direkt durchführen. Derartige Messungen sind in Fig. 7 wiedergegeben und zwar für zwei konstant gehaltene Belastungsströme von 2 bzw. 5 Amp und hintereinander geschalteten R_{Sn} und R_p . Es ist in diesem Fall, wie früher üblich, das Widerstandsverhältnis R/R_n als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf der aufgenommenen Kurven ist ganz ähnlich wie der der früher von MEISSNER und späteren Beobachtern erhaltenen. Auch hier tritt der steile Widerstandsabfall schon bei einem höheren Widerstand als dem halben Restwiderstand auf. Die Kurven bei 2 Amp, die noch verhältnismäßig nahe am normalen Sprungpunkt liegen, lassen keinerlei Knick erkennen. Dagegen tritt bei der Belastung mit 5 Amp schon ein verhältnismäßig scharfer Knick auf. Wie diese Unterschiede

der Kurven bei 2 und 5 Amp zustande kommen, ist noch nicht völlig klar. Es sei auf die Arbeit HANS MEISSNER⁵ verwiesen. In dieser Arbeit, bei der nicht einmal eine kräftige Strömung des flüssigen Heliums entlang des Versuchsdrahtes vorhanden war, wurde nachgewiesen, daß eine merkliche Temperaturerhöhung mit wachsender Stromstärke nicht eintrat.

Betreffs der Versuche von BUCKEL und HILSCH ist die Sachlage offenbar folgende: Das Fallen der Stromstärke mit wachsender Spannung kommt zweifellos, wie ja BUCKEL und HILSCH auch rechnerisch gezeigt haben, durch starke Temperaturerhöhung ihrer dünnen Meßschicht, die schlechten Wärmekontakt mit dem flüssigen Helium hatte, zustande.

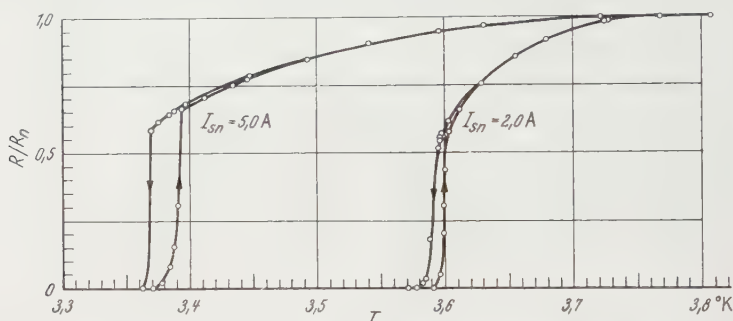


Fig. 7. Übergangskurven bei 2,0 Amp bzw. 5,0 Amp durch Temperaturänderung. R_{sn} und R_p hintereinander

Dadurch erklärt es sich auch, wie BUCKEL und HILSCH ebenfalls bemerken, daß sie mit größerem Vorschaltwiderstand völlige Instabilität der Kurven erhielten. Daß sie aber auch mit kleinem Vorschaltwiderstand und völlig stabilen Verhältnissen zwischen den Kurven von Normalleitung zur Supraleitung und umgekehrt von Supraleitung zur Normalleitung keine Hysteresisschleifen erhielten, dürfte zweifellos auf folgendes zurückzuführen sein: Die Dicke ihrer Schichten ist, wie BUCKEL und HILSCH angeben, nur etwa so groß wie die Eindringtiefe des Stromes bei Supraleitung. Da überdies die Stromdichte ja von beiden Oberflächen her in der dünnen Schicht abfällt, ergibt eine einfache Überlegung, daß bei Supraleitung die Stromdichte in der Mitte der Schicht nur um etwa 25 % von der Stromdichte bei Normalleitung abweicht. Man hat also bei Supraleitung und Normalleitung fast die gleiche Stromverteilung in der Schicht. In diesem Fall ist aber auch nach den Überlegungen von MEISSNER³ ein deutliches Auftreten von Hysteresisschleifen durchaus nicht zu erwarten.

Die Sachlage ist nun wohl so, daß man zusammenfassend folgendes aussagen kann:

Wegen des Verdrängungseffektes von Strom und Magnetfeld ist der Übergang von einem Zustandspunkt im Supraleitungsgebiet zu einem

Punkt im normalleitenden Gebiet unabhängig vom Weg allein durch die Zustandsvariablen gegeben, d. h. z. B. unabhängig davon, ob Strom oder Magnetfeld vor oder nach Eintritt der Supraleitung eingeschaltet werden. Dagegen ist beim Durchgang durch den Zwischenzustand ein Punkt desselben im allgemeinen nicht eindeutig durch die Zustandsvariablen bestimmt, da der Ausgangszustand verschieden ist je nachdem, ob man von dem supraleitenden oder normalleitenden Zustand ausgeht, also z. B. vom Oberflächenstrom bzw. vom Volumstrom. Dadurch wird im allgemeinen beim Durchgang durch den Zwischenzustand Hysteresis hervorgerufen. Jedoch gibt es Ausnahmefälle, z. B. den Fall sehr dünner Schichten, wie sie BUKEL und HILSCH bei ihren Messungen verwendeten. Auch bei den Messungen von M. NÄBAUER⁸, bei denen in einem Hohlzylinder durch ein zirkulares Magnetfeld eine zylindrische Phasengrenze zwischen Supra- und Normalleitung erzeugt wird, die mit wachsender Stärke des Feldes durch den Hohlzylinder hindurchwandert, werden wohl keine Hysteresiserscheinungen auftreten, da eine zylindrische wandernde Phasengrenzschicht vorhanden ist. Eine experimentelle Entscheidung, daß tatsächlich in diesem Fall keinerlei Hysteresisschleifen entstehen, liegt allerdings noch nicht vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für Leihgaben, die bei den Messungen benutzt wurden, vielmals gedankt, der technischen Assistentin Fräulein NAUJOK für ihre wertvolle Hilfe.

⁸ NÄBAUER, M.: *Z. Physik* **152**, 328 (1958).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zur Kinetik der F-Zentrenbildung bei Elektronenbestrahlung

Von

FRED FISCHER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. Februar 1959)

Einkristalle und kondensierte Schichten von LiF, NaF und NaCl werden bei 90° K mit 5 kV-Elektronen bestrahlt. Durch optische Absorptionsmessung läßt sich die Bildung der F-Zentren als Funktion der absorbierten Elektronenenergie bis zur Sättigung verfolgen. Es ergibt sich ein starker Einfluß der Kondensationstemperatur auf die Sättigungskonzentration der F-Zentren. Eine genaue Analyse zeigt, daß der gesamte Verlauf der F-Zentrenbildung durch eine Summe von Exponentialfunktionen darstellbar ist. In Einkristallen von LiF und NaF findet man zwei Exponentialfunktionen, bei NaCl eine. In kondensierten Schichten kommt bei allen drei Salzen eine weitere hinzu. Daraus lassen sich Aussagen über den Bildungsmechanismus machen.

§ 1. Einleitung

Werden Alkalihalogenide mit Röntgenlicht oder Elektronen bestrahlt, so entstehen im allgemeinen F-Zentren. Dabei sind die Vorgänge im einzelnen noch keineswegs völlig geklärt. Ein im Gitter absorbiertes Röntgenquant erzeugt ein schnelles Elektron. Dieses bildet in einer Reihe von Sekundärstößen Elektronen und Defektelektronen in großer Zahl. Erstere können vorhandene Anionlücken besetzen. Dann entstehen F-Zentren, die ja durch ihre Absorptionsbande im optisch durchlässigen Bereich dieser Kristalle^{1,2} und neuerdings durch magnetische Resonanzmessungen^{3,4} hinreichend bekannt sind. Die Defektelektronen werden irgendwoanders im Gitter festgehalten und bilden die sog. V-Zentren⁵. Eine Reihe von experimentellen Befunden macht es zur Gewißheit, daß bei der Elektronen- oder Röntgenbestrahlung zusätzlich neue Gitterlücken gebildet werden⁶. Die Impulsübertragung durch das Elektron reicht jedoch bei den üblichen Energien bei weitem nicht aus, ein Ion von seinem Gitterplatz ins Zwischengitter zu stoßen. In letzter Zeit sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden, nach denen die Bildung von Lücken vor sich gehen kann.

¹ POHL, R.W.: Phys. Z. **39**, 36 (1938).

² SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).

³ LORD, N.W.: Phys. Rev. **105**, 756 (1957).

⁴ FEHER, G.: Phys. Rev. **105**, 1122 (1957).

⁵ Siehe SEITZ, F.: loc. cit.

⁶ Siehe z.B. MARKHAM, J.J.: Phys. Rev. **88**, 500 (1952).

Davon wird der Vorschlag von SEITZ⁷, daß die Lückenbildung vorwiegend an Versetzungssprüngen (jogs) erfolgen soll, am meisten diskutiert. Auf die Möglichkeit, durch Mehrfachionisation von Anionen Gitterlücken zu schaffen, hat VARLEY⁸ hingewiesen. Sicher spielen bei der Erzeugung sehr kleiner Konzentrationen von $N_F = 10^{17}$ F-Zentren/cm³ und darunter Verunreinigungen etwa zweiwertiger Anionen, sowie eingefrorene Gitterlücken eine wesentliche Rolle. Will man von Zufälligkeiten dieser Art frei kommen, so muß man zu höheren Konzentrationen übergehen. Verwenden wir Röntgenstrahlen und fordern wir möglichst homogene Verfärbung, so sind wir auf Spaltstücke angewiesen, deren Dicke einige zehntel Millimeter beträgt. Das setzt der Möglichkeit, die Konzentration durch Ausmessen der F-Bande zu bestimmen, eine obere Grenze. Denn für alle Alkalihalogenide gilt ungefähr die Beziehung

$$N_F \cdot d_{\text{opt}} = 10^{16} \text{ cm}^{-2},$$

wenn man unter d_{opt} die Schichtdicke versteht, bei der die F-Bande am günstigsten ausmeßbar ist. Will man den Kristall bis zur Sättigung verfärben, wie es in dieser Arbeit geplant ist, so darf mit Konzentrationen bis zu 10^{20} cm^{-3} gerechnet werden. Solche Konzentrationen hat R. KAISER⁹ an Schichten gemessen, die durch gleichzeitige abschreckende Kondensation von KCl und K entstanden sind. Dann ergeben sich nach Gl. (1) Dicken in der Größenordnung von 1μ . Mit den üblichen Röntgenröhren käme man zu undurchführbar großen Belichtungszeiten. Demgegenüber haben Elektronenstrahlen zwei wesentliche Vorteile. Sie besitzen eine wohldefinierte Reichweite und man verfügt über so hohe Bestrahlungsstärken, daß sich eine geeignet dünne Schicht der Kristalloberfläche in wenigen Minuten bis zur Sättigung verfärben läßt.

Darüber hinaus wird es möglich, auch dünne Schichten von Alkalihalogeniden, die durch Vakuumverdampfen entstehen, mit in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Gerade die Methode der abschreckenden Kondensation ist ja ein wirksames Mittel, den Störgrad einer kristallinen Substanz in weiten Grenzen zu verändern¹⁰. Man weiß seit langem, daß die Verfärbbarkeit von Ionenkristallen eine strukturempfindliche Eigenschaft ist¹¹⁻¹⁶. So ist zu erwarten, daß die Untersuchungen

⁷ SEITZ, F.: Phys. Rev. **79**, 239 (1950).

⁸ VARLEY, J.H.O.: Nature, Lond. **174**, 886 (1954).

⁹ KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

¹⁰ HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Suppl. Nuovo Cim. **2**, 480 (1958).

¹¹ PRZIBRAM, K.: Z. Physik **41**, 837 (1927). — Wien. Ber. (IIa) **136**, 43 (1927).

¹² SMEKAL, A.: Z. VDI **72**, 667 (1928).

¹³ SCHRÖDER, J.: Z. Physik **76**, 617 (1932).

¹⁴ GORDON, R.B., and A.S. NOWICK: Phys. Rev. **101**, 977 (1956).

¹⁵ CHIAROTTI, G.: Phys. Rev. **107**, 381 (1957).

¹⁶ NOWICK, A.S.: Phys. Rev. **111**, 16 (1958).

an kondensierten Schichten neues Licht auf die Verhältnisse bei der F-Zentrenbildung werfen werden.

Um zu erreichen, daß die kinetischen Verhältnisse bei der F-Zentrenbildung möglichst einfach sind, muß man für eines sorgen: Die gebildeten F-Zentren und Lücken sollen nicht die Möglichkeit haben, rein thermisch zu größeren Aggregaten zusammenzutreten. Es wird sich herausstellen, daß bei den hier verwendeten Salzen, nämlich LiF, NaF und NaCl, eine Bestrahlungstemperatur von 90°K ausreicht, die Bildung höherer Komplexe von F-Zentren weitgehend zu vermeiden. Die in dieser Arbeit enthaltenen Messungen sind in keiner Weise als abgeschlossen zu betrachten. Sie sind an vielen Stellen erweiterungsbedürftig. Doch erscheinen sie in ihrem Umfang ausreichend, um mit den daraus erhaltenen Folgerungen mitgeteilt zu werden.

§ 2. Experimentelles

Als Kristallmaterial dienen tiegelgezogene Einkristalle der Firma Korth, Kiel. Die verwendeten Spaltstücke sind etwa 1 mm dick. Ihre Oberfläche wird nicht weiter behandelt. Dünne Schichten werden durch Vakuumverdampfen aus einem Mo-Band auf einer kristallinen Quarzplatte erzeugt. Die verwendete Vakuumapparatur ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden^{17,18}. Sie besitzt zwei Quarzfenster für optische Messungen, die bei Temperaturen zwischen 9°K und 500°K möglich sind. Neben dem Verdampfungssofen befindet sich noch eine kleine Elektronenkanone. Die Beschleunigungsspannung wird aus einem handelsüblichen Hochspannungsgerät bezogen. Sie beträgt bei allen Versuchen 5 kV. Als Heizung für die Ba-aktivierte Ni-Kathode dient ein 6 V-Akku. Die Wehnelt-Spannung wird so gewählt, daß die Umgebung des Meßobjekts in einem Durchmesser von etwa 1 cm möglichst homogen bestrahlt wird. Das läßt sich durch das ausgesandte Fluoreszenzlicht kontrollieren. Eine elektrische Aufladung der bestrahlten Schichten wird nicht beobachtet. Die Quarzplatte bzw. das Spaltstück am Objekthalter ist mit einem geerdeten Silberblech bedeckt, das nur für die optische Messung zwei Spalten gleicher Größe frei läßt ($1 \times 6\text{ mm}$). Bei einer Messung werden drei verschiedene Stellen des Objekthalters abwechselnd in den Strahlengang gebracht: 1. unbedampfte Quarzplatte, 2. Quarzplatte mit Schicht, 3. Meßsonde zur Bestimmung der Bestrahlungsstärke. Diese Sonde ist isoliert aus dem Meßgefäß herausgeführt und gestattet bei Elektronenbestrahlung durch Strommessung (10^{-8} bis 10^{-5} Amp) die Bestrahlungsstärke in W/mm^2 anzugeben. Hierfür ist noch eine Eichung mit einem Faraday-Käfig bekannter Öffnung

¹⁷ KAISER, R.: loc. cit.

¹⁸ FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

durchgeführt worden. Die optische Messung der Lichtschwächung ($\ln I_0/I$) erfolgt in Stellung 1. und 2., die Elektronenbestrahlung in Stellung 2. Die Bestrahlungsstärke wird vor und nach jeder Bestrahlung in Stellung 3. bestimmt. Sie ist während der verwendeten Bestrahlungszeiten bis zu einer Minute hinreichend konstant.

Zur optischen Messung dient ein Monochromator mit LiF-Optik und Wasserstofflampe, der das Spektrum zwischen 1600 Å und 6000 Å selbsttätig registriert. Er ist im hiesigen Institut gebaut worden und soll demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

§ 3. Die Spektren der bestrahlten Alkalihalogenide

In den Fig. 1 und 2 werden die optischen Absorptionsspektren der drei untersuchten Alkalihalogenide gezeigt. Sie entstehen, wenn man

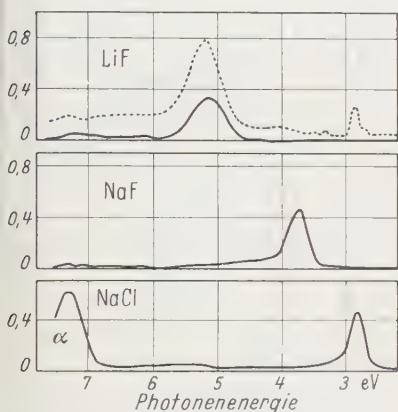


Fig. 1. Optisches Absorptionsspektrum von Alkalihalogenid-Spaltstücken nach Sättigungseinstrahlung mit 5 kV-Elektronen bei 90° K (gestrichelte Kurve 20° C), gemessen bei 90° K

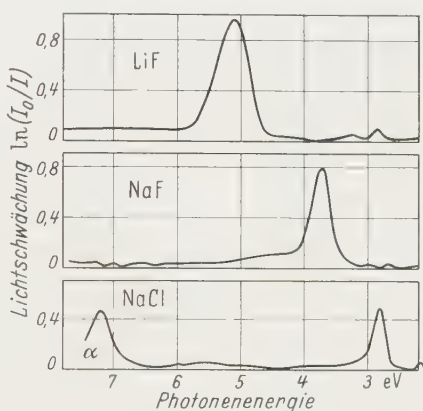


Fig. 2. Optisches Absorptionsspektrum von kondensierten Alkalihalogenidschichten, wie in Fig. 1. Kondensationstemperatur: LiF, $T_k = 450^\circ \text{K}$; NaF, $T_k = 500^\circ \text{K}$; NaCl, $T_k = 400^\circ \text{K}$

mit 5 kV-Elektronen bis zur Sättigung bestrahlt. In Fig. 1 sind Einkristallspaltstücke untersucht worden, in Fig. 2 bei der angegebenen Kondensationstemperatur kondensierte Schichten. Die Temperatur für optische Messung und Elektronenbestrahlung beträgt in allen Fällen 90° K. Zum Vergleich damit sehen wir in Fig. 1 oben das Spektrum eines LiF-Einkristalls, wenn man bei 20° C bestrahlt, wieder bei 90° K gemessen. Stets erhält man eine gut ausmeßbare F-Bande. Bei NaCl wird daneben im Anstieg der Grundgitterabsorption die α -Bande gefunden^{19,20}. In Tabelle 1 sind Lage und Halbwertsbreite der F-Bande für Einkristalle und kondensierte Schichten angegeben. Eine Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur wird nicht gefunden. Der

¹⁹ DELBECQ, C. J., P. PRINGSHEIM and P. YUSTER: J. Chem. Phys. **19**, 574 (1951).

²⁰ MARTIENSSSEN, W.: Z. Physik **131**, 488 (1952).

Unterschied zwischen Einkristallen und kondensierten Schichten liegt im Rahmen der Fehlergrenzen. Man darf annehmen, daß die erzeugte F-Bande in beiden Fällen die gleiche ist.

Die hier bei höchsten F-Zentrenkonzentrationen gefundenen Werte für Lage und Halbwertsbreite am NaCl weichen beträchtlich ab von den sehr genauen Messungen an geröntgten Kristallen, die DUEBIG und MARKHAM²¹ in letzter Zeit angestellt haben. Deshalb haben wir die F-Bande auch durch mehrstündiges Bestrahlen mit Röntgenlicht (100kV, 4 mAmp) bei 90° K erzeugt und gemessen*. In Tabelle 1a sind die erhaltenen Werte zusammen-

gestellt. Die NaCl-Werte stimmen gut mit denen von DUEBIG, MARKHAM überein.

Tabelle 1

		T_B	H	$h\nu_m$	$h\nu_r$	$h\nu_v$
LiF	kondensiert	90	0,58	5,12	4,86	5,44
LiF	Einkristall	90	0,59	5,13	4,87	5,46
NaF	kondensiert	90	0,34	3,73	3,58	3,92
NaF	Einkristall	90	0,34	3,74	3,58	3,92
NaCl	kondensiert	90	0,23	2,82	2,71	2,94
NaCl	Einkristall	90	0,24	2,82	2,71	2,95
LiF	Einkristall	293	0,56	5,20	4,92	5,48

Tabelle 1a

	H	$h\nu_m$	$h\nu_r$	$h\nu_v$
LiF	0,66	5,23	4,90	5,56
NaF	0,40	3,72	3,52	3,92
NaCl	0,28	2,76	2,62	2,90

(T_B = Bestrahlungstemperatur in °K; H = Halbwertsbreite, $h\nu_m$ = Lage des Maximums, $h\nu_r$ = Lage des violetten Halbwertspunktes, $h\nu_v$ = Lage des roten Halbwertspunktes, in eV).

Ein Vergleich mit den Werten der Tabelle 1 zeigt, daß die durch Sättigungsverfärbung mit Elektronen erhaltenen Halbwertsbreiten bei allen drei Salzen kleiner sind, als im Falle der Röntgenverfärbung. Dies dürfte seinen wesentlichen Grund darin haben, daß bei Rö-Verfärbung nur etwa 10^{17} F-Zentren/cm³ entstanden sind, während die Sättigungskonzentration bei 10^{19} cm⁻³ liegt.

Die Verschiebung des Maximums zeigt keinen einheitlichen Gang. Bei NaCl liegt das Maximum im Falle der Sättigung kurzwelliger als bei sehr kleinen Konzentrationen, bei NaF ungefähr an derselben Stelle, bei LiF langwelliger. Dagegen stimmt es bei LiF, das bei 20° C bestrahlt worden ist, besser mit dem Rö-Wert überein.

Während bei 90° K bestrahlte Einkristalle im langwelligen Bereich rechts der F-Bande keine Absorption zeigen, findet man bei kondensierten Schichten bereits Andeutungen für höhere Aggregate der F-Zentren. Diese Banden erscheinen in viel stärkerem Maße, wenn man die Bestrahlung bei 20° C durchführt, wie die gestrichelte Kurve in Fig. 1

* Für die Bereitstellung einer Apparatur zur Rö-Bestrahlung sei Herrn Dr. MARTIENSSEN herzlichst gedankt.

²¹ DUEBIG, W.H., and I.I. MARKHAM: Phys. Rev. **88**, 1043 (1952).

oben zeigt. Zugleich ist dort der F-Bande eine starke Absorption unterlagert, die sich kurzwellig fortsetzt. Sicher ist sie irgendwelchen V-Zentren zuzuschreiben. Ausgeprägte V-Banden werden nicht gefunden. Während man sie bei NaF und LiF noch kurzwelliger vermuten könnte, ist bei NaCl im ganzen Bereich zwischen F- und α -Bande nur bei 5,5 eV eine Bande angedeutet.

Inwieweit man den besonders bei NaCl und NaF ausgeprägten Fuß an der kurzwelligen Seite der F-Bande mit der K-Bande²² identifizieren darf, soll dahingestellt bleiben. Es muß aber betont werden, daß die mit zunehmender Bestrahlung erscheinende Absorption im gesamten Bereich der F-Bande samt ihres kurzwelligen Fußes völlig gleichmäßig anwächst. Das sehen wir in Fig. 3 am Beispiel der F-Bande des NaF. Alle Kurven lassen sich durch geeignete Dehnung der Ordinate gut zur Deckung bringen. Daraus können wir eine für das Folgende nützliche Feststellung treffen: Auch wenn die Absorption der mit F bezeichneten Bande nicht ausschließlich von F-Zentren herrühren sollte, so bleibt doch das Konzentrationsverhältnis zu möglichen anderen Zentren, die in dieser Bande wesentlich beteiligt sind, unabhängig von der eingestrahelten Dosis konstant.

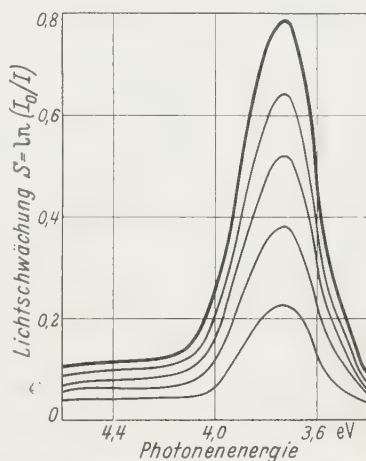


Fig. 3. Optisches Absorptionsspektrum der F-Bande von NaF, bei $T_k = 500^\circ \text{ K}$ kondensiert. Die Kurven werden mit schrittweise zunehmender Verfärbung gewonnen (Sättigungskurve dick ausgezogen)

§ 4. Abhängigkeit der F-Zentren-Sättigungskonzentration von der Kondensationstemperatur T_k

Ein wesentlicher Vorteil der Elektronenbestrahlung gegenüber der üblichen Röntgenbestrahlung ist, daß man die Kristalle in wenigen Minuten bis zur Sättigung verfärben kann. Allerdings durchdringen 5 kV-Elektronen nur eine dünne Oberflächenschicht der Größenordnung 1μ . Dies ist aber wiederum nötig, um die entstandenen Absorptionsbanden bei Sättigung überhaupt noch ausmessen zu können. In zwei Beispielen zeigt Fig. 4 den Verlauf der Lichtschwächung im Maximum der F-Bande als Funktion des Elektronenflusses. Dieser ist in eingestrahlenen Wattsec/mm² angegeben. Die untere Kurve gehört zu einem

²² Siehe SEITZ, F.: loc. cit.¹.

NaF-Einkristall, die obere zu einer bei 400° K kondensierten Schicht hinreichender Dicke. Auch hier ist die Bestrahlung bis zur Sättigung

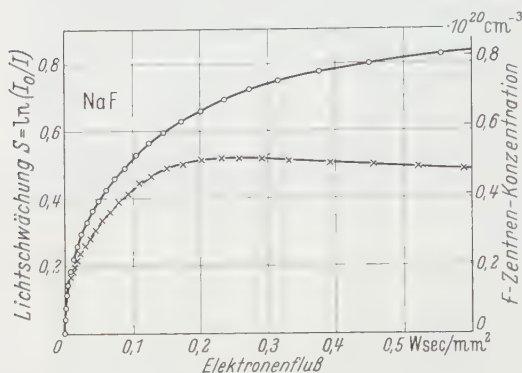


Fig. 4. F-Zentren-Bildungskurven, aufgetragen als Funktion des Elektronenflusses. Oben: Bei $T_k = 400^\circ \text{K}$ kondensierte Schicht. Unten: Einkristallspaltstück

Maximalhöhe der Bande mit einer experimentell ermittelten Schichtdicke von 450 m μ (s. § 5) berechnet worden. Wir können feststellen:

1. Es wird eine bemerkenswert hohe F-Zentrenkonzentration von größenordnungsmäßig 10^{20} cm^{-3} gefunden.

2. In der kondensierten NaF-Schicht ist die Sättigungskonzentration etwa doppelt so hoch, wie im Einkristall.

3. Der Anstieg bis zur Sättigung erfolgt im Einkristall schneller, als in der kondensierten Schicht.

Man könnte vermuten, daß sich die hier festgestellten Unterschiede zwischen Einkristall und kondensierter Schicht noch vergrößern lassen, wenn man zu tieferen Kondensationstemperaturen greift. Merkwürdigerweise zeigt nun eine bei 90° K kondensierte Schicht überhaupt keine meßbare F-Zentrenkonzentration

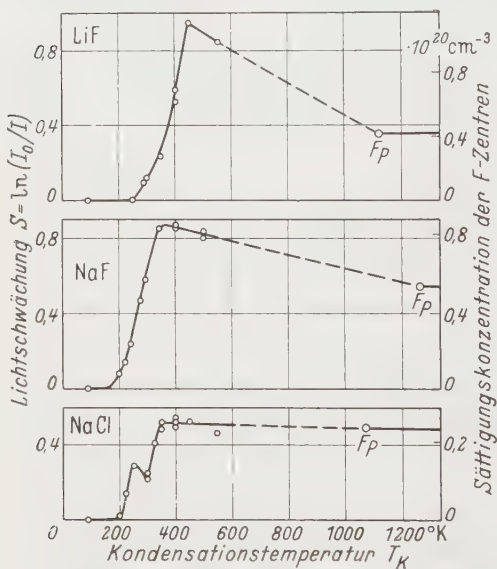


Fig. 5. Sättigungslichtschwächung S_0 im Maximum der F-Bande als Funktion der Kondensationstemperatur T_k nach Bestrahlung mit 5 kV-Elektronen bei 90° K, gemessen bei 90° K

²³ SMAKULA, A.: Z. Physik **59**, 603 (1930).

nach Elektronenbestrahlung. So hat es nahegelegen, einmal die Kondensationstemperatur T_K systematisch zu variieren. Mit abnehmendem T_K wird sicher die Konzentration an Gitterfehlern der verschiedensten Art zunehmen. Dementsprechend ist auch das gewonnene Ergebnis in Fig. 5 zu lesen. Hier ist die Sättigungskonzentration an F-Zentren als Funktion der Kondensationstemperatur T_K für LiF, NaF und NaCl aufgetragen. Die Meßpunkte an Einkristallen sind zweckmäßigerweise am Schmelzpunkt der betreffenden Substanz eingetragen. Die Kondensationstemperatur ist von 90° K bis 550° K variiert worden. Im Vergleich zu Einkristallen lassen sich in NaF und LiF etwa doppelt soviel F-Zentren stabilisieren. Bei NaCl bleibt die maximale Konzentration praktisch ungeändert*. Mit sinkendem T_K nimmt schließlich in allen drei Salzen die Kurve rapide zu unmeßbar kleinen Werten ab, beim NaCl mit einer deutlichen Stufe. Besonders sei darauf hingewiesen, daß auch die Meßpunkte an der steilen Flanke der Kurve echte Sättigungswerte sind.

§ 4a. Temperversuche

Eine bei der Temperatur T_K kondensierte und bei 90° K elektronenbestrahlte Schicht liefert eine bestimmte Sättigungskonzentration an F-Zentren. Es entsteht die Frage, ob eine bei 90° K kondensierte Schicht, die man bei der Temperatur $T_a = T_K$ tempert und anschließend bei 90° K bestrahlt, sich ebenso verhält. Solche Versuche sind bisher an LiF ausgeführt worden. Ihre genaue Auswertung wird durch einen Nebeneffekt gestört. Erwärmt man die LiF-Schicht, ihre Dicke beträgt 0,5 bis 1 μ , auf Zimmertemperatur, so zeigt sich starke Streuung. Bei mikroskopischer Betrachtung ist die Schicht von vielen Rissen durchzogen. Teilweise haben sich Lamellen von der Unterlage abgelöst und aufgerollt. Eine bei 90° K erfolgende Elektronenbestrahlung verstärkt diese Streuung. Eine Messung der maximalen F-Zentrenkonzentration wird dadurch vereitelt. Qualitativ findet man bei getemperten Schichten den steilen Anstieg der Kurve $F_{\max} = f(T_a)$ um etwa 100° nach höheren Temperaturen verrückt. Inwieweit auch hier mitkondensierte Fremdatome verantwortlich sind, ist aus den bisherigen Befunden noch nicht ersichtlich.

§ 5. Reichweitemessungen

Will man aus der Lichtschwächung im Maximum der F-Bande und deren Halbwertsbreite die Konzentration der F-Zentren bestimmen, dann benötigt man noch die Dicke der verfärbten Schicht. Diese läßt sich aus bekannten Messungen der Reichweite von Elektronen angeben. Durch die optische Ausmessung der F-Bande erhalten wir eine Methode zur Reichweitemessung, die von den bisher bekannten abweicht. Untersucht man die Sättigungslichtschwächung im Maximum der F-Bande als Funktion der Schichtdicke, so findet man die Meßpunkte O in Fig. 6. Sie gelten für NaF, bei $T_K = 400^\circ$ K kondensiert. Die Schichtdicken

* Bei den Einkristallmessungen dürfte sich noch ein Einfluß der Vorbehandlung auf die maximale Verfärbung bemerkbar machen. Er wird hier nicht weiter untersucht.

sind mit der Tolansky-Methode bestimmt worden. Wir sehen, daß die Lichtschwächung S_0 linear mit der Schichtdicke zunimmt. Bei großen Schichtdicken ist S_0 konstant. Aus dem Schnitt beider Geraden läßt sich die Reichweite der Elektronen angeben. Für NaF wird hier $R = 450 \text{ m}\mu$ gefunden. Zum Vergleich damit findet man nach einer von YOUNG²⁴ angegebenen Formel für ρ (NaF) = $2,79 \text{ g/cm}^3$ eine Reichweite $R = 360 \text{ m}\mu$. Der Unterschied liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Um diese Diskrepanz zu verstehen, liegt die Annahme einer geringeren Dichte am nächsten, da es sich um kondensierte Schichten handelt. Eine Dichte

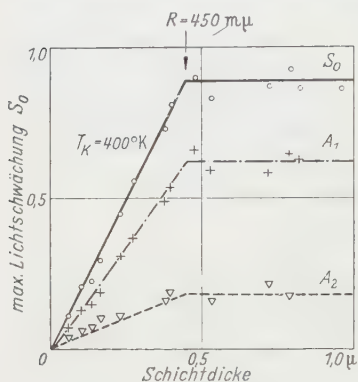


Fig. 6. Maximale Lichtschwächung S_0 als Funktion der Schichtdicke von kondensierten NaF-Schichten (dick ausgezogene Kurve). Bedeutung von A_1 und A_2 am Schluß von § 7

$\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$, die um etwa 10 % verringert ist, finden wir durch Wägung und Dickenmessung an ein und derselben NaF-Schicht, die ebenfalls bei 400° K kondensiert worden ist. Damit kommt man der gemessenen Reichweite jedoch erst um die Hälfte des Unterschiedes

Tabelle 2

	Nach Formel von YOUNG	Korrigiert mit NaF-Messung
LiF	440	546 berechnet
NaF	360	450 gemessen
NaCl	465	580 berechnet

näher. Eine weitere Dichteabnahme durch die Elektronenbestrahlung kann höchstens 1 % betragen²⁵⁻²⁷. Sie erklärt also nicht die restliche Abweichung, die möglicherweise in den verschiedenen Meßmethoden zu suchen ist. In dieser Arbeit werden für die Berechnung der F-Zentrenkonzentration von LiF und NaCl die Joungschen Werte um den gleichen Faktor korrigiert, wie er bei NaF gefunden worden ist (Tabelle 2).

§ 6. Einfluß der Bestrahlungsstärke auf die F-Zentrenbildung

Die in Fig. 4 gezeigten Kurven sind mit schrittweise zunehmender Elektronenbestrahlungsstärke b (gemessen in eingestrahltm Watt/mm²), und Bestrahlungszeiten zwischen 15 sec und 60 sec gewonnen worden. Eine Auftragung der Kurven als Funktion des Elektronenflusses W

²⁴ YOUNG, R.: J. Appl. Phys. **27**, 1 (1956). Diese Formel wird verwendet, weil sie gegenüber den übrigen bekannten Formeln die kleinste Abweichung von dem hier gefundenen Wert zeigt.

²⁵ KOBAYASHI, K.: Phys. Rev. **107**, 41 (1957).

²⁶ BINDER, D., and W. J. STURM: Phys. Rev. **107**, 106 (1957).

²⁷ ESTERMANN, I., W. J. LEIVO and O. STERN: Phys. Rev. **75**, 627 (1949).

(Wattsec/mm²) setzt dabei voraus, daß die Änderung der Bestrahlungsstärke keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve hat. Dies ist an Spaltstücken eines NaF-Einkristalls nachgeprüft worden. In Fig. 7 sehen wir das Ergebnis. Die Bestrahlungsstärke b ist als Parameter zwischen 20 und 2000 W/m² variiert worden. Unabhängig davon liegen alle Meßpunkte, als Funktion des Flusses W aufgetragen, gut auf einer Kurve. Die Verfärbung ist also unabhängig von der Bestrahlungsstärke eine reine Funktion des Elektronenflusses. Damit ist die Auftragung der

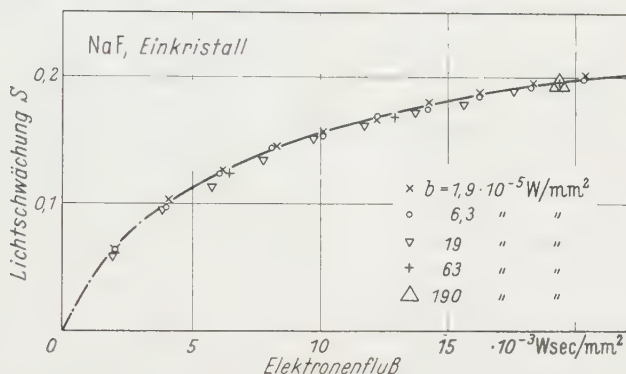


Fig. 7. Lichtschwächung S im Maximum der F-Bande bei verschiedenen Bestrahlungsstärken b als Parameter in Abhängigkeit von dem insgesamt eingestrahlten Elektronenfluß. 5 kV-Elektronen, 90° K

Lichtschwächung S als Funktion von W gerechtfertigt und ihre Ausmessung wird wesentlich vereinfacht. Man beginnt die Verfärbung mit kleinen Bestrahlungsstärken und steigert diese mit zunehmender Sättigung.

§ 7. Zur Analyse der F-Zentrenbildungskurven

Kurven von der Art, wie sie in Fig. 4 gezeigt werden, sind in etwa 40 Versuchen an Einkristallen und kondensierten Schichten von LiF, NaF und NaCl gewonnen worden. In allen Fällen ist die Temperatur für Elektronenbestrahlung und optische Messung 90° K. Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, können diese Kurven vom ersten Anstieg bis zur Sättigung durch eine große Zahl von Meßpunkten belegt werden. Es zeigt sich nun, daß sie alle gut darstellbar sind durch eine Summe von Exponentialgliedern. Wir können also schreiben

$$S = S_0 - A_1 \exp(-\lambda_1 W) - A_2 \exp(-\lambda_2 W) - A_3 \exp(-\lambda_3 W); \quad (1)$$

(S = Lichtschwächung $\ln(I_0/I)$ im Maximum der F-Bande, S_0 = Sättigungslichtschwächung im Maximum der F-Bande, W = Bestrahlungsdosis der 5 kV-Elektronen in Wsec/mm², $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ und A_1, A_2, A_3 ergeben sich aus der Auswertung).

Schon vorwegnehmend stellt sich folgendes heraus: Drei Exponentialglieder werden bei kondensierten Schichten von LiF und NaF gefunden, bei Einkristallen nur zwei. Bei NaCl-Einkristallen wird nur ein Exponentialglied gefunden, kondensierte NaCl-Schichten liefern zwei.

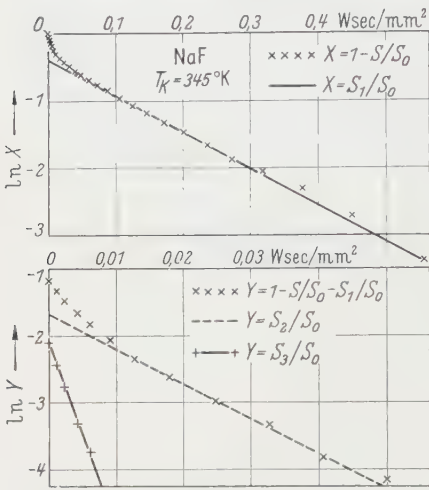


Fig. 8. Zur Analyse der Bildungskurven. $\ln X = f$ (Elektronenfluß). Darunter $\ln Y$ mit 10fach gedehnter Abszisse. Bedeutung von X und Y im Bilde mit der Abkürzung von Gl. (1): $S = S_0 - S_1 - S_2 - S_3$

Die Ermittlung der Zahl dieser Glieder und der Konstanten erfolgt ähnlich, wie die Analyse der Zerfallskurve einer radioaktiven Reihe. Bei geeigneter logarithmischer Auftragung sollen sich Geraden ergeben. In Fig. 8 sehen wir an Hand eines Beispiels, es ist NaF mit $T_K = 500^\circ \text{K}$, wie die Analyse im einzelnen verläuft. $S(W)$ und S_0 sind direkt aus den Messungen bekannt. Trägt man $\ln(1 - S/S_0)$ als Funktion von W auf, so müßten alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen, wenn Gl. (1) nur ein Exponentialglied enthielte. Wir sehen in Fig. 8

oben, daß die eingezeichnete Gerade mit den Meßpunkten für große W zur Deckung kommt. Bei kleinen W weicht sie dagegen deutlich ab. Diese Abweichung ist nun im Teilbild darunter bei zehnfach gestrecktem

Tabelle 3

	T_K	S_0	A_1	A_2	A_3	λ_1	λ_2	λ_3	H	C	R	N_F^{\max}
LiF	450	0,87	0,50	0,30	0,07	10,3	69	800	0,59	1,093	546	1,03
LiF	Einkr.	0,35	—	0,27	0,08	—	78	620	—	$\times 10^{16}$	—	0,41
NaF	400	0,88	0,62	0,18	0,08	5,1	45	360	0,34	1,153	450	0,77
NaF	Einkr.	0,56	0,43	—	0,13	12,3	—	290	—	$\times 10^{16}$	—	0,49
NaCl	400	0,49	0,45	0,04	—	11,4	220	—	0,24	0,983	580	0,20
NaCl	Einkr.	0,53	0,53	—	—	9,2	—	—	—	$\times 10^{16}$	—	0,22
	$^\circ\text{K}$	1				mm^2/Ws		eV		$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$	$\text{m}\mu$	10^{20}cm^{-3}

W -Maßstab so aufgetragen, daß die nun gefundenen Punkte auf einer Geraden liegen müssen, wenn Gl. (1) nur zwei Exponentialglieder enthält. Auch hier findet man noch eine Anfangsabweichung der Meßpunkte von der eingezeichneten Geraden, die sich mit den übrigen Meßpunkten gut deckt. Verfährt man mit dieser Abweichung noch einmal

so, dann kann man durch die nun gefundenen Punkte gut eine Gerade legen. Aus der Steigung dieser Geraden findet man die λ_i , aus den Ordinatenabschnitten die A_i . In Tabelle 3 sind über mehrere Messungen gemittelte Werte dieser Konstanten zusammengestellt. Bei den kondensierten Schichten ist die Kondensationstemperatur so gewählt, daß sie noch oberhalb des starken Abfalls der Kurven in Fig. 5 liegt. Ihre Schichtdicke ist größer, als die Reichweite R der Elektronen. So kann zur Berechnung der maximalen F-Zentrenkonzentration N_F^{\max} stets R verwendet werden. Durch Unterschiede der Justierung von Meßsonde und Schicht, sowie teilweise durch nicht genügend homogene Ausleuchtung mit Elektronen, zeigen die Größen A_i und λ_i stärkere Streuung zwischen verschiedenen Messungen, als die Meßgenauigkeit der Einzelmessung erwarten ließe. Die Streuung beträgt etwa 10 % (bei A_3 und λ_3 bis zu 20 %).

Nachdem es gelungen ist, die F-Zentrenbildungskurven in befriedigender Weise darzustellen, erscheint es aussichtsreich, die gleiche Analyse auch bei verschiedenen Kondensationstemperaturen T_K besonders in der Umgebung des starken Abfalls der Kurven $S_0(T_K)$ in Fig. 5 vorzunehmen. Dies ist vorerst an NaF geschehen. In Fig. 9 sehen wir wieder, wie in Fig. 5, die Funktion $S_0(T_K)$ von NaF als oberste Kurve. Aus der Analyse nach Gl. (1) bekommen wir A_1, A_2 und A_3 . Die zugehörigen λ_i lassen keinen Gang mit der Kondensationstemperatur erkennen. Wir sehen, daß oberhalb 350° K die Kurven einigermaßen konstant sind. Zwischen 350° K und 250° K fallen A_1 und A_3 ab. A_2 fällt erst bei 200° K ab. Man gewinnt den Eindruck, daß es sich bei der F-Zentrenbildung um ganz getrennt ablaufende Prozesse handelt.

Nun läßt sich noch eine Ergänzung zu § 5 hinzufügen. Bei den Reichweitemessungen konnten ebenfalls durch Analyse der Bildungskurven neben S_0 die Größen A_1 und A_2 in Abhängigkeit von der Schichtdicke bestimmt werden. Sie sind in Fig. 6 eingetragen und zeigen den gleichen Verlauf wie S_0 . Wir können daraus ersehen, daß die durch 5 kV-Elektronen erzielte Verfärbung im ganzen Kristall nach derselben Gl. (1) stattfindet. Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß eines der Exponentialglieder nur den Beitrag einer dünnen Oberflächenschicht beschreibt.

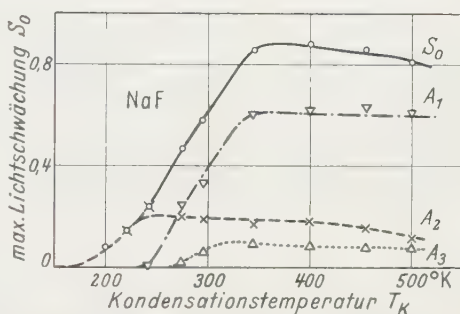
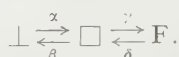


Fig. 9. Sättigungslichtschwächung S_0 von NaF-Schichten als Funktion von T_K zerlegt nach Gl. (1) in die Komponenten A_1, A_2 und A_3

§ 8. Ein Modell zur Deutung des Verfärbungsverlaufs

Die hohe Konzentration der gebildeten F-Zentren macht es zur Gewißheit, daß bei der Elektronenbestrahlung zusätzlich Anionenlücken gebildet werden müssen. Unter dem Einfluß der Bestrahlung werden also von irgendwelchen Stellen im Gitter, etwa von Versetzungen, Anionenlücken abgeschieden. Diese können mit Elektronen besetzt werden. Dann bilden sich F-Zentren. Umgekehrt können F-Zentren durch die Bestrahlung ionisiert werden und Gitterlücken können sich wieder an Versetzungen abscheiden. Wir erhalten folgendes Bild:



Das Zeichen \perp wird hier symbolisch für irgend eine ganz bestimmte Sorte von Lückenbildungsquellen benutzt.

Die griechischen Buchstaben geben die Wahrscheinlichkeit an, mit der der Prozeß in Pfeilrichtung erfolgt. Für den zeitlichen Ablauf lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$\left. \begin{aligned} dN_Q/dt &= (-\alpha N_Q + \beta N_L) \cdot dE/dt, \\ dN_L/dt &= (+\alpha N_Q - (\beta + \gamma) N_L + \delta N_F) \cdot dE/dt, \\ dN_F/dt &= (+\gamma N_L - \delta N_F) \cdot dE/dt. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(N_F = Konzentration der F-Zentren, N_L = Konzentration der Anionenlücken, N_Q = Konzentration der Gitterstellen, an denen eine Anionenlücke gebildet werden kann. E = die insgesamt durch Elektronenbestrahlung im Gitter pro Volumen absorbierte Energie = Dosis).

Der Faktor dE/dt ist proportional zur Bestrahlungsstärke b und auf Grund der Ergebnisse in § 6 gerechtfertigt.

Man kann alle drei Gleichungen durch dE/dt dividieren und erhält:

$$\left. \begin{aligned} dN_Q/dE &= -\alpha \cdot N_Q + \beta \cdot N_L \\ dN_L/dE &= +\alpha \cdot N_Q - (\beta + \gamma) \cdot N_L + \delta \cdot N_F \\ dN_F/dE &= +\gamma \cdot N_L - \delta \cdot N_F. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Dies ist ein System linearer Differentialgleichungen erster Ordnung, dessen Koeffizienten als konstant angesehen werden. Man kann annehmen, daß das Gleichgewicht zwischen Lücken und F-Zentren sehr viel schneller eingestellt wird, als Lücken neu gebildet werden²⁸, d.h. $\alpha + \beta \ll \gamma + \delta$. Dann ist stets

$$N_F(E) = \gamma/\delta N_L(E). \quad (4)$$

²⁸ Siehe z. B. PICK, H.: Ann. Physik **37**, 421 (1940).

Einsetzen in die beiden ersten Gleichungen von (3) ergibt:

$$\left. \begin{aligned} dN_Q/dE &= -\alpha N_Q + \beta N_L \\ dN_L/dE &= +\alpha N_Q - \beta N_L \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Setzen wir als Anfangsbedingung für $E=0$: $N_L^0=0$, $N_Q^0=Q$, so lautet die Lösung für die F-Zentren:

$$N_F(E) = B \cdot (1 - e^{-\mu E}), \quad \text{mit} \quad \mu = \alpha + \beta, \quad B = \gamma \alpha Q / \delta (\alpha + \beta). \quad (6)$$

$(\alpha + \beta)$ ist ein Maß für die Schnelligkeit, mit der sich bei Bestrahlung das Gleichgewicht einstellt.

Zur Entstehung von Lücken bei Bestrahlung sind verschiedene Modelle diskutiert worden. Die jetzigen Ergebnisse legen die Möglichkeit nahe, daß nicht nur ein einziger Mechanismus für Lückenbildung zu der hohen F-Zentrenkonzentration beiträgt. Entsprechend der Zahl der gefundenen Exponentialglieder können bis zu drei verschiedene Sorten von Gitterstellen vorhanden sein, an denen bei Bestrahlung Anionenlücken gebildet werden. Die Verhältnisse werden sehr vereinfacht, wenn man annehmen darf, daß die an einer Stelle gebildete Lücke keine Chance hat, über große Gitterbereiche zu diffundieren, sondern sich nur gegebenenfalls wieder an ihrer Entstehungsstelle abscheiden kann. Diese Annahme findet ihre Stütze in der Benutzung einer Bestrahlungstemperatur von 90°K (s. § 3 und Fig. 1). Die Gln. (5) und (6) gelten dann für jede einzelne der drei Sorten, bei gleichem γ und δ . Verschieden sind nur die α und β , sowie Q . Die Konzentration sämtlicher gebildeter F-Zentren schreibt sich somit:

$$N_F(E) = N_F^{\max} - B_1 e^{-\mu_1 E} - B_2 e^{-\mu_2 E} - B_3 e^{-\mu_3 E}, \quad (7)$$

wobei

$$N_F^{\max} = B_1 + B_2 + B_3 \quad (8)$$

ist.

§ 9. Vergleich von Modell und Experiment

Die Gln. (1) und (7) besitzen die gleiche Form. Ein unmittelbarer Vergleich ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Die pro Volumen absorbierte Energie E ist sicher eine Funktion der Eindringtiefe der Elektronen. Während $E(x)$ bei homogenen Röntgenstrahlen ungefähr exponentiell mit der Eindringtiefe x abnimmt, ist bei Elektronen der Verlauf von $E(x)$ sehr verschieden, je nachdem, welche Primärenergie und was für Material vorliegt. Für Elektronen im Bereich unterhalb 10 keV sind diese Funktionen experimentell nicht leicht zu erhalten, weil die Reichweite R nur von der Größenordnung 1μ ist. In einer Arbeit von EHRENBURG und FRANKS²⁹ wird aus der Verteilung des

²⁹ EHRENBURG, W., and J. FRANKS: Proc. Phys. Soc. Lond. B **66**, 1057 (1953).

Fluoreszenzlichts um den sehr scharf auf die Oberfläche eines Phosphors fokussierten Brennfleck eines Elektronenstrahls gefunden, daß $E(x)$ durch einen quadratischen Verlauf gut wiedergegeben wird.

$$E(x) = E(0) \cdot (1 - (x/R)^2); \quad 0 < x < R. \quad (9)$$

Es läßt sich zeigen, daß man ohne Schaden für die angestrebte Genauigkeit $E(x)$ durch seinen Mittelwert $\bar{E} = \frac{1}{R} \int_0^R E(x) dx$ ersetzen kann.

Eine weitere Unsicherheit für eine genaue Angabe der Bestrahlungsdosis \bar{E} kommt noch hinzu. Denn ein Teil der durch W gemessenen pro Fläche eingestrahnten Energie geht infolge Rückdiffusion für Ionisationsprozesse effektiv verloren. Die Rückdiffusionskoeffizienten sind von den untersuchten Materialien nur ungenau bekannt. Sie dürften zwischen $p=0,1$ (LiF) und $p=0,3$ (NaCl) liegen. Die gleiche Ungewißheit gilt für den mittleren Energieverlust der rückdiffundierten Elektronen³⁰. Er liegt ungefähr bei 10%. Deshalb werden im folgenden Vergleich diese Korrekturen nicht berücksichtigt. Wir nehmen also an, daß die gesamte eingestrahlte Energie in einer Schicht der Dicke R gleichmäßig absorbiert wird.

Dann gelten folgende Beziehungen:

$$\bar{E} = W/R; \quad \mu_i = \lambda_i R; \quad i = 1, 2, 3, \quad (10)$$

$$N_F^{\max} = C H S_0/R; \quad B_i = N_F^{\max} A_i/S_0; \quad i = 1, 2, 3 \quad (11)$$

(C = Konstante in der Formel von SMAKULA, H = Halbwertsbreite der F-Bande in eV).

Die Sättigungskonzentration der F-Zentren N_F^{\max} ist schon in Tabelle 3 angegeben. Die zugehörigen Teilkonzentrationen B_i finden wir in Tabelle 4 zusammen mit den Reziproken der nach Gl. (10) berechneten μ -Werte.

Tabelle 4

T_K		ϵ	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	μ_1^{-1}	μ_2^{-1}	μ_3^{-1}	B_1	B_2	B_3
LiF . . .	450	1,2	19	4,7	1,7	110	16,7	1,43	0,59	0,36	0,08
LiF . . .	Einkristall	1,4	—	4,6	2,0	—	14,7	1,85	—	0,32	0,09
NaF . . .	400	4,3	50	20	5,5	260	31	3,9	0,54	0,16	0,07
NaF . . .	Einkristall	3,7	30	—	4,2	114	—	4,8	0,38	—	0,11
NaCl . . .	400	2,8	51	3	—	940	49	—	0,18	0,02	—
NaCl . . .	Einkristall	—	54	—	—	1170	—	—	0,22	—	—
°K		keV				$\cdot 10^{22} \text{ eV/cm}^3$			$\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$		

³⁰ BOTHE, W.: Z. Naturforsch. **4a**, 542 (1949).

In den weiteren Spalten sind die Werte für ε und $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ angegeben. Dabei bedeutet ε_i die Energie, die für den i -ten Teilprozeß im Mittel benötigt wird, um zu Beginn der Bestrahlung ein F-Zentrum zu bilden. Es ist also:

$$\varepsilon_i = (dN_F^i/d\bar{E})_{E=0}^{-1}; \quad (12)$$

wobei

$$N_F^i = B_i(1 - e^{-\mu_i \bar{E}}); \quad i = 1, 2, 3$$

bedeutet.

Oder mit Gl. (7):

$$\varepsilon_i = (\mu_i B_i)^{-1} = (CH A_i \lambda_i)^{-1}. \quad (13)$$

ε ist die Energie, die zu Beginn der Bestrahlung benötigt wird, um ein F-Zentrum zu bilden, ganz gleich, nach welchem Prozeß. Sie läßt sich aus den ε_i nach der Formel

$$\varepsilon^{-1} = \sum_i \varepsilon_i^{-1} \quad (14)$$

berechnen.

Vergleichen wir in Tabelle 3 und 4 die gefundenen Werte zwischen Einkristall und kondensierter Schicht, so finden wir bei letzteren noch einen Wert mehr. Es läßt sich leicht jedem Einkristallwert ein ungefähr gleichgroßer Wert für kondensierte Schichten zuordnen. Nur bei NaF erscheint die hier getroffene Zuordnung nicht ganz sicher. Wir dürfen jedoch nach dem zugrunde liegenden Modell am ehesten die Größen μ_i^{-1} als charakteristisch für den jeweiligen Lückenbildungsprozeß ansehen. Dann können wir feststellen, daß trotz des Hinzukommens einer weiteren Quelle für Lückenbildung in kondensierten Schichten die Größen μ_i^{-1} nur wenig geändert werden. Allerdings werden auch die schon in Einkristallen gefundenen Konzentrationen B_i nicht sehr beeinflusst.

Über die spezielle Natur der verschiedenen Stellen im Gitter, an denen Lücken gebildet werden können, läßt sich vorläufig nichts bestimmtes aussagen. Hier soll nur eine Möglichkeit angedeutet werden, wie man zunächst versuchen kann, die Erscheinungen zu verstehen. In einem aus der Schmelze gezogenen Alkalihalogenidkristall sind Versetzungen vorhanden. Ohne besondere Vorsicht beim Ziehen ist ihre Konzentration von der Größenordnung 10^{10} cm^{-2} . Dabei können Schrauben- und Stufenversetzungen in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Hier sind es die Sprünge (jogs), an denen man sich die Lückenbildung noch am ehesten vorstellen kann. Weshalb bei LiF- und NaF-Einkristallen zwei Quellen für Lückenbildung gefunden werden, könnte möglicherweise seinen Grund haben in der Existenz von Versetzungen mit dem Burgers-Vektor a (100) neben denen vom Typ $\frac{a}{2}$ (110). In NaCl hat AMELINCKX³¹ solche Versetzungen nachweisen

³¹ AMELINCKX, S.: Acta metallurg. 6, 34 (1958).

können, allerdings nur als sehr kleinen Anteil. Dies steht noch nicht im Widerspruch zu den Bestrahlungsergebnissen an NaCl-Einkristallen, wo für die Lückenbildung nur eine Quelle ausreicht. Es wäre in diesem Zusammenhang wünschenswert, wenn auch die Versetzungsstrukturen in LiF und NaF mit geeigneten Dekorationsmethoden untersucht werden könnten.

Worin unterscheiden sich nun kondensierte Schichten von Einkristallen, daß sie eine weitere Möglichkeit für Lückenbildung bieten? Das naheliegendste ist, hierfür Korngrenzen (Großwinkel-) verantwortlich zu machen. Sie sind in kondensierten Schichten in ausreichender Dichte vorhanden und wirken wie innere Oberflächen als Lückenzieher. Es wäre denkbar, daß sich eine größere Versetzungsdichte, als 10^{10} cm^{-2} bei $T_K \geq 450^\circ \text{ K}$ nicht stabilisieren läßt. Die überschüssigen Versetzungen koagulieren, während die Schicht wächst, zu Großwinkelkorngrenzen mit gut ausgebildeten inneren Oberflächen. Dabei gleichen sich innere Spannungen aus. Bei $T_K \leq 200^\circ \text{ K}$ kann diese „Erholung“ nicht mehr stattfinden. Die Schicht bleibt innerlich verspannt. Eine Folgeerscheinung, die man oft bei abgeschreckt kondensierten Schichten beobachtet, ist das Ablösen ganzer Lamellen von der Unterlage beim Aufwärmen. Möglicherweise sind es die großen inneren Spannungen, verbunden mit der Bewegungshemmung der Versetzungen, die hier der Bildung von Lücken entgegenwirken.

Wenn die oben dargelegten Vorstellungen zutreffen, dann können wir aus der Tatsache, daß sich bei LiF und NaF die Sättigungskonzentration der F-Zentren in kondensierten Schichten gegenüber Einkristallen beträchtlich erhöht, mit großer Wahrscheinlichkeit schließen: Die F-Zentren sind trotz der hohen Konzentration nicht homogen über das ganze Kristallvolumen verteilt. Sonst müßten die Konzentrationen B_i (s. Tabelle 4), die bereits im Einkristall gefunden werden, auf Kosten des neu hinzukommenden B_1 bzw. B_2 stark geschmälert werden. Das trifft jedoch nicht zu. Ein Teil der Konzentrationen B_i wächst sogar noch an.

Dieses Resultat ist insofern erstaunlich, als bereits bei Annahme statistischer Verteilung der F-Zentren über alle Anionenplätze der mittlere Abstand bei Sättigung nur noch 5 bis 7 Gitterkonstanten beträgt. Warum unter solchen Bedingungen keine Rekombination mit V-Zentren stattzufinden braucht, hat DEXTER³² ausführlich diskutiert. Zwei Gründe kommen in Frage. Einmal können die Bereiche hoher Konzentration von F- und V-Zentren räumlich getrennt sein. Zum anderen mögen die V-Zentren höhere Aggregate bilden, die durch kovalente Bindung abgesättigt sind. Sie können sehr verschiedenartig sein, was

³² DEXTER, D.L.: Phys. Rev. **93**, 985 (1954).

der Grund sein mag, daß keine ausgeprägten V-Banden gefunden werden. Denn die absorbierende Fläche zwischen α - und F-Bande bei NaCl (Fig. 4) ist durchaus von gleicher Größe, wie die der F-Bande selbst.

Sehr nützlich ist ein Vergleich mit quantitativen Untersuchungen der F-Zentrenbildung geröntgter Kristalle, die HARTEN³³ an KCl angestellt hat. Er findet bei 90° K Bestrahlungstemperatur $\varepsilon = 2$ keV je F-Zentrum. Dieser Wert ist aus der Steigung seiner noch völlig geraden Bildungskurve gewonnen. Denn die gesamte Röntgen-Dosis beträgt nur den 10⁴ten Teil der hier angewendeten Elektronendosis $\bar{E}_{\max} = 10^6$ Ws/cm³. Trotzdem ist sein ε -Wert von vergleichbarer Größe (s. Tabelle 4). So stellt die Hartensche Bildungskurve praktisch die sehr genaue Ausmessung des allerersten Anstieges der hier durch Elektronenbestrahlung gewonnenen Sättigungskurven dar. Und wir können an Hand des geraden Verlaufs feststellen, daß keine F-Zentren in nennenswerter Konzentration gebildet werden, für die ein noch kleineres ε ausreicht. Eine Abschätzung ergibt höchstens 10¹⁶ cm⁻³. Solche Konzentrationen können jedoch stets durch schon vorhandene Anionlücken verursacht werden.

Zusammenfassung

Einkristalle und kondensierte Schichten von LiF, NaF und NaCl werden bei 90° K mit Elektronen einer Energie von 5 keV bestrahlt. Dabei wird die Bildung von F-Zentren bis zur Sättigung optisch verfolgt.

Man erhält Sättigungskonzentrationen bis in die Größenordnung von 10²⁰ F-Zentren/cm³. Die Halbwertsbreiten der F-Banden sind schmaler, als bei allen bisher durch Röntgenbestrahlung oder additive Verfärbung erzeugten F-Banden.

Die Bestrahlungstemperatur von 90° K ist bei den hier untersuchten Salzen niedrig genug, um die Bildung von höheren Aggregaten der F-Zentren weitgehend zu unterbinden. Dadurch gelingt es, die Zunahme der F-Zentrenkonzentration als Funktion des eingestrahnten Elektronenflusses durch eine Summe von Exponentialgliedern darzustellen. In Einkristallen von LiF und NaF findet man zwei Exponentialglieder, in NaCl nur eines. Kondensierte Schichten liefern für alle drei Salze ein Glied mehr. Dies gilt nur, solange die Kondensationstemperatur größer als etwa 400° K ist. Kondensiert man die Schichten bei einer Temperatur unterhalb 200° K, dann lassen sich durch Elektronenbestrahlung bei 90° K keine F-Zentren in merklicher Konzentration erzeugen.

Es wird ein Modell diskutiert, das für die F-Zentrenbildungskurve zu der experimentell gefundenen Summe von Exponentialgliedern führt. Danach gibt es in LiF- und NaF-Einkristallen zwei verschiedenartige

³³ HARTEN, H. U.: Z. Physik **126**, 619 (1949).

Quellen für Lückenbildung, die man vielleicht in Versetzungen mit verschiedenem Burgers-Vektor zu suchen hat. In kondensierten Schichten sind zum Unterschied von Einkristallen Großwinkelkorngrenzen in hinreichend hoher Konzentration vorhanden und wirken wie innere Oberflächen als zusätzliche Lückenlieferanten.

Die verschiedenen Quellen für Lückenbildung unterscheiden sich in der Energie, die nötig ist, zu Beginn der Bestrahlung ein F-Zentrum zu bilden. Die kleinsten so gefundenen Bildungsenergien sind von der selben Größenordnung, wie die von HARTEN³⁴ durch Röntgenbestrahlung bei 90° K an KCl gefundene Bildungsenergie. Auch dort bereits sollte also die Schaffung neuer Lücken den Anstieg der F-Zentrenkonzentration verursachen.

Herrn Professor Dr. R. HILSCH danke ich herzlich für stete Förderung und wertvolle Ratschläge.

³⁴ HARTEN, H. U.: loc. cit.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Zeitumkehr und Elektronenpolarisation des RaE

Von

HORST WEGENER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 18. Februar 1959)

Es wurde die longitudinale Elektronenpolarisation P der RaE-Elektronen für monoenergetische Elektronen mit Energien zwischen 120 und 290 keV gemessen. Man findet $P = -(0,75 \pm 0,02) v/c$. Eine Analyse dieses Resultates führt in Verbindung mit Formfactormessungen zu Aussagen über die Zeitumkehr des β -Zerfalls. Bei V-A-Wechselwirkung mit $C_i = C_i^*$ ist ein Zeitumkehrexperiment ein solches, welches die Phase Θ zwischen den eventuellen komplexen Kopplungskonstanten C_A und C_V mißt. $\Theta = 0$ bedeutet Zeitumkehr-Invarianz. Es ergibt sich: $\Theta = (1,6 \pm 8)^\circ$ in Übereinstimmung mit Rückstoßexperimenten an polarisierten Neutronen.

§ 1. Einführung

Der RaE- β -Zerfall ($1^- \rightarrow 0^+$) ist einfach verboten. Einfach verbotene Übergänge mit $\Delta I \neq 2$ lassen sich in der Regel durch die sog. ξ -Approximation behandeln. Betrachte dazu ein auf der Kernoberfläche entstehendes β -Zerfallselektron, das nach Verlassen des Atoms die Energie W besitzt. Am Entstehungsort (Kernradius ϱ) hat es zusätzlich die Coulomb-Energie* $\alpha Z/\varrho \equiv 2\xi \gg W$. Die Wellenfunktion ψ_e des Elektrons hängt von ξ ab. Da $\xi \gg 1$, ist es zweckmäßig, ψ_e nach fallenden Potenzen von ξ zu entwickeln. Höhere Potenzen als ξ^1 kommen nicht vor.

Bei der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten w tritt $\psi_e^* \psi_e$ auf. Man sortiert das Resultat wieder nach fallenden Potenzen von ξ , erhält also Ausdrücke der Form

$$w = w_2 \xi^2 + w_1 \xi + w_0 + \dots \quad (1)$$

Die w_i hängen außer von der Elektronenenergie W bilinear von den Kernmatrixelementen ab. Da nun $\xi \gg 1$, genügt es meist, nur den ξ^2 -Term von w zu betrachten ($=\xi$ -Approximation). In dieser Näherung erhält man für $1^- \rightarrow 0^+$ -Übergänge Energiespektren mit erlaubter Form [Formfaktor $C(W) = \text{const}$] und volle Elektronenpolarisation ($P = -v/c$). Beide Fakten werden experimentell bestätigt.

* Wir setzen wie üblich $\hbar = c = m_e = 1$. Dann gilt $\xi(\text{RaE}) \sim 15$ und $1 \leq W \leq W_0 = 3,28$.

Das RaE bildet eine Ausnahme. Der Formfaktor erweist sich experimentell näherungsweise als $C(W) = \text{const}/W$ im Gegensatz zur ξ -Approximation^{1,2}. Nach YAMADA³ verliert diese Approximation aber ihre Gültigkeit, wenn die Kernmatrixelemente zufällig solche Werte annehmen, daß der in ihnen bilineare Ausdruck w_2 aus (1) anormal klein wird. Dann werden die nächsten beiden Glieder von (1) wichtig. Tatsächlich läßt sich der experimentelle Formfaktor in dieser Weise beschreiben^{1,3,4}.

Wenn die ξ -Approximation nicht zutrifft, wird auch die Elektronenpolarisation P in komplizierter Weise energieabhängig⁵. Man erwartet daher $P(\text{RaE}) \neq -v/c$. GEIGER et al.⁶ fanden durch Möller-Streuung, daß sehr wahrscheinlich $|P| < 1$ für $v/c \sim 1$; BÜHRING und HEINTZE⁷ erhielten bei einem Doppelstreuexperiment mit nicht monoenergetischen Elektronen für ein mittleres $v/c = 0,8$ den Wert $-P = 0,83 v/c$. In dieser Arbeit soll speziell die *Energieabhängigkeit* untersucht werden. Nach CURTIS und LEWIS⁵ lassen sich daraus Aussagen über die T -Invarianz der schwachen Wechselwirkung gewinnen (T = Zeitumkehr).

§ 2. Meßverfahren

Die Messung der longitudinalen Elektronenpolarisation P erfolgte durch Mott-Streuung nach Ablenkung in einem elektrostatischen Kugelfeld. Die Meßanordnung wurde an anderer Stelle⁸ ausführlich beschrieben. Sie hatte sich vorher bei Polarisationsmessungen bewährt^{8,9}. Die zunächst longitudinal polarisierten Elektronen werden durch das elektrische Ablenkkfeld transversal polarisiert. Das Ablenkkfeld dient gleichzeitig als Energieselektor. Die abgelenkten Elektronen treffen auf eine äußerst dünne Goldfolie und werden im Coulomb-Feld der Atomkerne gestreut (Mott-Streuung). Gibt man der Spinrichtung der transversal polarisierten Elektronen das Azimut $\varphi = 0$, so schreibt sich die Streuwahrscheinlichkeit:

$$w_s(\vartheta, \varphi) = f(\vartheta) [1 + P \cdot S(\vartheta) \cdot \sin \varphi]$$

P = Polarisationsgrad, ϑ = Streuwinkel.

¹ PLASSMAN, E. A., u. L. M. LANGER: Phys. Rev. **96**, 593 (1954).

² WU, C. S.: The interaction in β -decay. In: Beta und Gamma Ray Spectroscopy, edit. by K. SIEGBAHN, p. 341. 1955.

³ YAMADA, M.: Progr. Theor. Phys. **10**, 245 (1953).

⁴ LEE-WHITING, G. E.: Phys. Rev. **97**, 465 (1955).

⁵ CURTIS, R. B., u. R. R. LEWIS: Phys. Rev. **107**, 543 (1957).

⁶ GEIGER, J. S., G. T. EWAN, A. L. GRAHAM u. D. R. MACKENZIE: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **3**, 51 (1958), AECL Report PD-298 (1958).

⁷ BÜHRING, W., u. J. HEINTZE: Z. Physik **153**, 237 (1958).

⁸ BIENLEIN, H., H. K. GÜTHNER, H. v. ISSENDORFF u. H. WEGENER: Nucl. Instrum. (im Druck).

⁹ BIENLEIN, H., G. FELSNER, H. K. GÜTHNER, H. v. ISSENDORFF u. H. WEGENER: Z. Physik **154**, 376 (1959).

Man mißt $w_s(\vartheta, \varphi)$ für $\varphi = 90^\circ$ und $\varphi = 270^\circ$ und bildet das Verhältnis:

$$w_s(\vartheta, 90^\circ)/w_s(\vartheta, 270^\circ) = [1 + P \cdot S]/[1 - P \cdot S].$$

Aus dem Verhältnis folgt $PS(\vartheta)$. Die Asymmetriefunktion $S(\vartheta)$ wurde von SHERMAN¹⁰ berechnet. Sie hängt von der Elektronenenergie W und von der Ordnungszahl Z des Streuers ab. Mit PS und S kennt man auch den gesuchten Polarisationsgrad P .

Die PS -Messung ist mit einer Reihe von Fehlern behaftet, die an anderer Stelle⁸ klassifiziert wurden. Zur Bestimmung der apparativen Asymmetrie dienten Vergleichsmessungen mit Al-Folien. Durch Justierung der Präparatlage bis zur symmetrischen Elektronenverteilung am Ort der Streufolie wurden der relativistische* Fehler $Bb)$ und der S -Fehler (Korrekturen an S wegen endlicher Raumwinkel) $Bc)$, durch Drehen des Nachweistells um 180° der Schichtdickenfehler $Ba)$ ausgeschaltet. Die Korrekturen wegen wandgestreuter Elektronen $Ab)$, $Ad)$, wegen unvollständiger Spinumlenkung $Ae)$ und wegen endlicher Raumwinkel $Af)$ wurden wie in⁸ angebracht, die Störung $Ac)$ wegen Zweifach- und Kleinwinkelstreuung in der Streufolie nach¹¹ berücksichtigt. Die theoretischen Ausdrücke¹¹ für Zweifachstreuung und Kleinwinkelstreuung konnten kürzlich experimentell bestätigt werden^{8,12}. Eine Abschätzung über die Depolarisation in der Quelle erfolgt weiter unten.

Die zur Bestimmung von P aus PS nötige Funktion $S(\vartheta)$ wurde von SHERMAN¹⁰ für den Fall eines unabgeschirmten Coulomb-Feldes berechnet. Die Abschirmung durch die Elektronenhülle verändert den S -Wert etwas: $S(\vartheta) = S_{\text{Sher}}(\vartheta) + \Delta S_{\text{scr}}(\vartheta)$. Für Elektronenenergien $E > 200 \text{ keV}$ ist $\Delta S \sim 0$. Für $E = 121 \text{ keV}$ und $\vartheta = 120^\circ$ berechnen MOHR und TASSIE¹³: $\Delta S/S = -0,13$. Weitere theoretische $\Delta S/S$ -Werte fehlen bisher. Wir haben daher $S(\vartheta = 120^\circ)$ für $E = 209 \text{ keV}$ bzw. 155 keV bzw. 120 keV gemessen und mit S_{Sher} verglichen⁸. Unsere Resultate $(S_{\text{exp}} - S_{\text{Sher}})/S_{\text{Sher}} = 0,00 \pm 0,02$ bzw. $-0,05 \pm 0,02$ bzw. $-0,15 \pm 0,02$ stimmen mit der Erwartung überein. Der Wert $-0,15$ für 120 keV wurde kürzlich durch Doppelstreuexperimente von NELSON und PIDD¹⁴ bestätigt.

* Der Streuquerschnitt hängt von E und ϑ ab, und zwar relativistisch verschieden für Au und Al.

¹⁰ SHERMAN, N.: Phys. Rev. **103**, 1601 (1956).

¹¹ WEGENER, H.: Z. Physik **151**, 252 (1958).

¹² KETELLE, B.H., A.R. BROSI, A. GALONSKY u. H.B. WILLIARD: Privatmitteilungen.

¹³ MOHR, C., u. L. TASSIE: Proc. Phys. Soc. Lond. A **67**, 711 (1954).

¹⁴ NELSON, D.F., u. R.W. PIDD: Im Druck.

§ 3. Quelle

Die RaE-Quellen wurden aus einer basischen 80 mC-RaD-Lösung gewonnen. Man bringt dazu etwa 2 mg Fe als FeCl_3 in die Lösung. Das Eisen fällt als Hydroxyd aus und bindet adsorptiv das in der Lösung enthaltene RaE. Nach Abfiltrieren löst man den Niederschlag in HCl und fügt soviel NH_4OH hinzu, daß das Eisen gerade noch nicht ausfällt ($\text{pH} = 2$ bis 3). Taucht man in diese Lösung Aluminium und erwärmt auf 80°C , so schlägt sich das RaE durch Eigenelektrolyse auf dem Aluminium nieder. Wir verdanken dieses Rezept Herrn Dr. SPANG und Herrn MARTIN (Forschungslabor der SSW-Werke Erlangen), die auch das erste Präparat für uns herstellten. Ihnen sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Als Präparatsträger diene eine 1 mg/cm^2 -Hostaphanfolie, auf die ein $0,2\text{ mg/cm}^2$ -Aluminiumtaler aufgedampft war. Die Hostaphanfolie erwies sich beim Eintauchen in die 80°C -Lösung als hitzebeständig. Nach einer Eintauchzeit von 30 bis 60 min begann sich der Al-Taler am Rand abzulösen. In diesem Moment wurde die Folie aus der Lösung herausgenommen. Aktivitätsausbeute 15 bis 30% der Gesamtaktivität.

Bei den Polarisationsmessungen zeigte sich, daß das RaE langsam verdampft und mit Vorliebe auf den Goldfolien kondensiert. Um diese radioaktive Verseuchung zu unterdrücken, wurde das Präparat mit einer etwa $0,1\text{ mg/cm}^2$ -Astralonfolie überzogen. Auch die Streufolie erhielt solche Überzüge, da das RaE auf Astralon weit schlechter kondensiert als auf dem Au. Trotz dieser Maßnahmen ließ sich eine allmähliche Apparaturverseuchung nicht ganz vermeiden. Es war daher nötig, durch Kontrollmessungen mit abgeschaltetem Elektronenstrahl laufend den Verseuchungsgrad der Streufolien zu kontrollieren, und als zusätzlichen Nulleffekt von der Zählrate bei eingeschaltetem Elektronenstrahl zu subtrahieren. Die Streufolien wurden durch unverseuchte ersetzt, wenn die Intensität der Verseuchungselektronen und die Streuintensität gleich groß waren.

Die Elektronen erleiden in der Quelle eine geringe Depolarisation, die von den Schichtdicken der Trägerfolien und der Dicke des eigentlichen Präparates abhängt. Die Depolarisation geht auf $\pi/2$ -Streuung in Präparat- und Trägerfolie und auf Kleinwinkelstreuung im Präparat zurück. Sie nimmt mit fallender Elektronenenergie rasch zu und läßt sich nach⁸ berechnen. Die zur Berechnung nötige f -Funktion ist in⁹ für beliebige Z -Werte angegeben.

Die Schichtdicke des RaE-Präparates wäre verschwindend klein, wenn die Quelle aus reinem RaE bestehen würde. Tatsächlich wird bei der Herstellung während der Fe-Fällung aus der RaD-Lösung neben dem RaE etwas RaD-Blei mitgerissen und bei der Selbstelektrolyse mit

dem RaE niedergeschlagen. Die RaD-Elektronen sind für unsere Messungen ohne Belang, da sie wegen ihrer geringen Energie nicht in den Zähler eindringen können. Durch Abklingmessungen bestimmten wir den Bruchteil an RaD-Aktivität einer Quelle (z. B. 16%) und daraus mit Hilfe der spezifischen Aktivität die Bleischichtdicke (z. B. 0,3 mg/cm²). Die nach ⁸ berechnete Depolarisation betrug bei der kleinsten Energie 8%, bei den höheren Energien stets weniger als 5%.

§ 4. Messungen

Zur Messung dienten bisher zwei verschiedene RaE-Präparate von 30 bzw. 10 mC Aktivität und 0,3 bzw. 0,1 mg/cm² Schichtdicke. Die Messung erfolgte bei vier verschiedenen Elektronenenergien zwischen

Tabelle 1

Gruppe	Erlangen				Moskau	
Energie (keV)	120	155	209	290	125	390
$-Pc/v$	0,74 $\pm 0,04$	0,78 $\pm 0,03$	0,77 $\pm 0,04$	0,70 $\pm 0,08$	0,73 $\pm 0,06$	0,73 $\pm 0,06$

120 und 290 keV. Für niedere Energien werden die Störungen in der Quelle zu groß, für größere Energien treten technische Schwierigkeiten (Spannungsdurchbrüche und starke Röntgenstrahlung durch Feldemission) am Ablenkfeld auf. Erweiterung des Energiebereiches in beiden Richtungen ist geplant.

Unsere Meßergebnisse sind im linken Teil der Tabelle 1 zusammengefaßt. Vorläufige Resultate dieser Messungen wurden von uns in Phys. Rev. Letters¹⁵ mitgeteilt. Etwa gleichzeitig wurden Ergebnisse der Moskauer Mott-Streugruppe¹⁶ bekannt. Ihre Resultate im rechten Teil der Tabelle 1 stimmen mit unseren überein. Die Werte für Pc/v hängen danach im untersuchten Energiebereich im Rahmen der Fehler nicht von der Elektronenenergie ab. Der Mittelwert $-Pc/v = 0,75 \pm 0,02$ liegt etwa 10% unter dem von BÜHRING und HEINTZE⁷ angegebenen Wert $0,83 \pm 0,02$. Die Diskrepanz mag zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß die von ihnen benützten Vergleichsstrahler keine volle Polarisation besitzen (vgl. Fußnote ** S. 239 von ⁷).

§ 5. Zeitumkehr

Seit der Lee-Yang-Wu-Entdeckung, daß die Gesetze des β -Zerfalls nicht invariant gegen Raumspiegelung P sind, interessiert ihre Invarianz

¹⁵ WEGENER, H., H. BIENLEIN u. H. V. ISSENDORFF: Phys. Rev. Letters **1**, 460 (1958).

¹⁶ ALIKHANOV, A., G. ELISEJEV u. B. LJUBIMOV: J. Exp. Theor. Fis. **35**, 1061 (1958).

gegen Zeitumkehr T und Ladungskonjugation C . Nach dem PCT -Theorem^{17,18} gilt Invarianz gegen PCT . Da die P -Invarianz nicht zutrifft, muß auch die C - oder (und) T -Invarianz verletzt sein.

Der β -Zerfall ist T -invariant, wenn seine Kopplungskonstanten C_i und C'_i mit $i = S, V, T, A, P$ reell sind. Da ein gemeinsamer Phasenfaktor der C_i physikalisch belanglos ist, interessieren nur die durch $C_i/C_j = \pm |C_i/C_j| e^{i\theta_{ij}}$ definierten relativen Phasen θ_{ij} .^{*} Die Experimente sprechen heute für¹⁹⁻²¹ $V-A$ -Wechselwirkung mit $C'_i = C_i$. Ein Zeitumkehrexperiment verlangt also die Bestimmung der Phase $\theta_{AV} \equiv \theta$. Findet man $\theta = 0$, so gilt T -Invarianz.

Zur θ -Messung sind von verschiedenen Autoren^{5,22-24} verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Zwei davon haben bisher zu bemerkenswerten Resultaten geführt: Rückstoßexperimente mit polarisierten Neutronen und Untersuchungen des $\text{RaE-}\beta$ -Zerfalls^{**}. Aus Rückstoßexperimenten fanden TELEGDÍ et al.²⁵ bzw. ROBSON et al.²⁶ kürzlich: $\theta = (5 \pm 9)^\circ$ bzw. $\theta = (10 \pm 25)^\circ$. Beim RaE -Zerfall gibt es zwei Möglichkeiten: Analyse des Formfaktors $C(W)$ des β -Spektrums oder Untersuchung der longitudinalen Elektronenpolarisation $P(W)$. Der Formfaktor wird wie folgt definiert: Sei $N_0(W)$ das β -Spektrum eines erlaubten β -Strahlers mit der Ordnungszahl Z und der Grenzenergie W_0 . Das β -Spektrum eines beliebigen Strahlers mit gleichem Z und W_0 folgt daraus gemäß: $N(W) = C(W) \cdot N_0(W)$. Beim RaE -Zerfall erscheint θ als $\cos\theta$ im Formfaktor $C(W)$ und als $\sin\theta$ in der Polarisation $P(W)$. Da θ klein ist, ist eine P -Messung günstiger. Allerdings läßt sich bisher $C(W)$ wesentlich genauer messen als $P(W)$, so daß beide Möglichkeiten etwa gleichwertig sind. FUJITA et al.²⁷ folgern aus einer $C(W)$ -Analyse:

* Man wählt das Vorzeichen von $|C_i/C_j|$ so, daß θ näher bei 0° als bei 180° liegt.

** Darüber hinaus untersuchten AMBLER et al.²¹ $\beta\gamma$ -Korrelationen von polarisiertem Mangan 52. Sie konnten zeigen, daß θ zwischen -50° und $+70^\circ$ liegt.

¹⁷ PAULI, W.: Niels Bohr and the Development of Physics, p. 30. London 1955.

¹⁸ LÜDERS, G.: Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fys. Medd. **28** (1954).

¹⁹ GOLDHABER, M. V., L. GRODZINS u. A. W. SUNYAR: Phys. Rev. **109**, 1015 (1958).

²⁰ LAUTERJUNG, K. H., B. SCHIMMER u. H. MAIER-LEIBNITZ: Z. Physik **150**, 675 (1958).

²¹ HERRMANNSELDT, W. B., R. L. BURMAN, P. STÄHELIN, J. S. ALLEN u. T. H. BRAID: Phys. Rev. Letters **1**, 61 (1958).

²² MORITA, M., u. R. S. MORITA: Phys. Rev. **107**, 1316 (1957).

²³ KOTANI, T., u. M. ROSS: Progr. Theor. Phys. **20**, 643 (1958).

²⁴ JACKSON, J. D., S. B. TREIMAN u. H. W. WYLD: Phys. Rev. **106**, 517 (1957).

²⁵ BURGY, M. T., V. E. KROHN, T. B. NOVEY, G. R. RINGO u. V. L. TELEGDÍ: Phys. Rev. Letters **1**, 324 (1958).

²⁶ CLARK, M. A., J. M. ROBSON u. R. NATHANS: Phys. Rev. Letters **1**, 100 (1958).

²⁷ FUJITA, J., M. YAMADA, Z. MATUMOTO u. S. NAKAMIRA: Conference on Weak Interaction, Gatlinburg-Tenn-Beitrag E. 2.

²⁸ AMBLER, E., R. W. HAYWARDS, D. D. HOPPES u. R. P. HUDSON: Phys. Rev. **110**, 787 (1958).

$\Theta = (0 \pm 15)^\circ$. Wir zeigen im folgenden, daß die P -Messung der Tabelle 1 zu $\Theta = (1,6 \pm 8)^\circ$ führen. Sämtliche Messungen legen also $\Theta = 0$, d.h. T -Invarianz nahe.

§ 6. Der RaE-Zerfall

Hier sollen Ausdrücke für $C(W)$ und $P(W)$ angegeben und mit Meßresultaten verglichen werden. Einfach verbotene Übergänge wurden verschiedentlich theoretisch behandelt^{3-5, 23, 29-31}. Für den RaE- $(1^- \rightarrow 0^+)$ -Typ sind drei (reduzierte) Matrixelemente $\langle ||i\vec{\alpha}|| \rangle$, $\langle ||r|| \rangle$ und $\langle ||i\vec{\sigma} \times r|| \rangle$ bedeutend. Die ersten beiden kommen mit C_V als Faktor vor. Sie sind vom Fermi-Typ. Das letzte Element vermittelt Gamow-Teller-Übergänge und enthält C_A als Faktor. $\langle ||i\vec{\alpha}|| \rangle$ ergibt die Nukleonengeschwindigkeit im Kern $\sim 1/4$ und unterscheidet sich damit von den beiden folgenden Elementen um einen Faktor der Größenordnung $\xi' = 1/4\rho$ mit ρ = Kernradius. Der Parameter $\xi' \gg 1$ ist etwa eben so groß wie ξ . Es ist üblich, statt der reduzierten Matrixelemente durch:

$$\begin{aligned}\eta x &= -C_V \langle ||r|| \rangle \\ \xi' \eta y &= -C_V \langle ||i\vec{\alpha}|| \rangle \\ \eta u &= +C_A \langle ||i\vec{\sigma} \times r|| \rangle\end{aligned}$$

drei Kernparameter x, y, u von gleicher Größenordnung einzuführen. Der gemeinsame Faktor η wird so gewählt, daß $x = 1$ wird. Die starke Wechselwirkung werde als T -invariant vorausgesetzt. Dann sind die reduzierten Matrixelemente reell. Da C_V reell gewählt werden kann, ist mit $x = 1$ auch y reell. u enthält C_A und daher die gleiche Phase wie C_A , also Θ . Wir setzen daher $u \Rightarrow u \cdot e^{i\Theta}$ mit u = reell.

Für die folgende Diskussion benutzen wir die Bezeichnungsweise von KOTANI und ROSS²³. Sie berücksichtigen bei ihrer Behandlung des $1^- \rightarrow 0^+$ -Überganges den Einfluß von endlicher Kernaussdehnung und Beimischungen dreifach verbotener Übergänge. Dadurch erhöht sich die Zahl der dem Experiment anzupassenden Kernparameter von drei (x, y, u) auf acht. Damit ist aber eine sinnvolle Diskussion praktisch unmöglich.

Die zusätzlichen Parameter unterscheiden sich jedoch von x, y, u nur wenig oder sind sehr klein. Wir vernachlässigen diese Korrekturen, wenn wir bei KOTANI und ROSS²³ alle mit δ behafteten oder oben indizierten Kernparameter streichen und $x_0(\kappa) = 1$, $y_0(\kappa) = y$, $u_0(\kappa) = u$ unabhängig von κ setzen. Wir streichen darüber hinaus $(\alpha Z)^2$ gegen 1

²⁹ MATUMOTO, Z., u. M. YAMADA: Progr. Theor. Phys. **19**, 285 (1958).

³⁰ ROSE, M.E., u. C.L. PERRY: Phys. Rev. **90**, 479 (1953).

³¹ MORITA, M., u. R. S. MORITA: Phys. Rev. **109**, 2048 (1958).

und setzen deshalb die in²³ definierten Größen $\Gamma_0 = \gamma_1 = \lambda_1 = 1$. Solche Vernachlässigungen erscheinen zunächst zu grob; MATUMOTO und YAMADA²⁹ konnten jedoch kürzlich zeigen, daß man trotzdem einen richtigen Ausdruck für den Formfaktor $C(W)$ erhält, wenn man statt der in ξ und ξ' enthaltenen Kernradien ϱ dort näher definierte effektive Kernradien $\varrho_1(r)$ und $\varrho_1(\vec{\sigma} \times \mathbf{r})$ einführt, die sich vom echten ϱ um z.B. 20% unterscheiden.

Für V - A -Wechselwirkung mit $C'_i = C_i$ ergibt sich damit

$$C(W) = Y^2 + \xi^2 u^2 (1 - \cos^2 \Theta) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{2}{3} (W_0 - W) [Y(u \cdot \cos \Theta - 1) - \xi u^2 (1 - \cos^2 \Theta)] - \\ &- \frac{2}{3} \left(W - \frac{1}{W}\right) [Y(u \cdot \cos \Theta + 1) - \xi u^2 (1 - \cos^2 \Theta)] + \\ &+ \frac{W^2 - 1 + (W_0 - W)^2}{3} \left(1 + \frac{u^2}{2}\right) - \frac{2}{9} \left(W - \frac{1}{W}\right) (W_0 - W) \cdot (u^2 - 1) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

mit

$$Y = \xi' y - \xi (\varrho_1(\vec{\sigma} \times \mathbf{r})/\varrho_1(r) + u \cdot \cos \Theta); \quad \xi = \frac{\alpha Z}{2\varrho_1(\vec{\sigma} \times \mathbf{r})}.$$

Y enthält $\xi' \sim \xi \sim 15$ als Faktor. Deswegen sind die beiden ersten Glieder in (2) im allgemeinen von der Größenordnung ξ^2 . Sie sind dann wesentlich größer als alle übrigen. Da sie energieunabhängig sind, erwartet man $C(W) = \text{const.}$ Das RaE bildet eine Ausnahme. Hier beobachtet man $C(W) \sim \text{const}/W$. Das ist mit (2) nur dann vereinbar, wenn die ξ^2 -Terme mit den folgenden energieabhängigen Gliedern vergleichbar sind. Damit z.B. der $\xi^2 u^2 (1 - \cos^2 \Theta)$ -Term nicht alle folgenden überwiegt, muß $u^2 (1 - \cos^2 \Theta)$ klein sein. Da sich zeigen läßt, daß u^2 mindestens von der Größenordnung $1/2$ ist [sonst läßt sich $C(W) \sim \text{const}/W$ nicht erreichen], muß auch $1 - \cos^2 \Theta$ klein sein, d.h. $\Theta \ll 1$. FUJITA et al.²⁷ zeigten durch eine $C(W)$ -Analyse dieser Art, daß $|\Theta| \leq 7^\circ$. Eine Mitberücksichtigung aller in (2) vernachlässigten Größen erhöht die obere Grenze für $|\Theta|$ allerdings auf 15° . Für $\Theta = 0$ finden sie, daß alle Y und u mit

$$\left. \begin{aligned} Y &= 2,54u + 0,81 & u > 0,7 \\ Y &= 15,31u - 8,95 & u < -6 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit den $C(W)$ -Messungen vereinbar sind³². Falls $\Theta \neq 0$ aber klein ist, ändert sich der erlaubte Y - u -Bereich nur unwesentlich, da in (2) nur $\cos \Theta$ eingeht.

³² FUJITA, J., M. YAMADA, Z. MATUMOTO u. S. NAKAMIRA: Progr. Theor. Phys. 20, 287 (1958).

§ 7. Diskussion der Polarisationsmessungen

Für die longitudinale Polarisation P erhält man in gleicher Weise wie (2) bei V - A -Wechselwirkung:

$$\left. \begin{aligned} P &= -\frac{v}{c} [1 - A (1 + B \cdot \sin \Theta \cdot c/v)] \\ A &= \frac{2}{3} \cdot \frac{(1 + u \cdot \cos \Theta) Y - \xi u^2 \sin^2 \Theta + (W_0 - W)(u^2 - 1)/3}{W \cdot C(W)} \\ B &= (\alpha Z) \frac{u [Y + \xi (\rho_1 (\vec{\sigma} \times \mathbf{r}) / \rho_1(r) + u \cdot \cos \Theta)]}{(1 + u \cdot \cos \Theta) Y - \xi u^2 \sin^2 \Theta + (W_0 - W)(u^2 - 1)/3} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

In der Regel ist $A \ll 1$, also $P = -v/c$, da $C(W)$ im Nenner von der Ordnung ξ^2 ist. Das RaE bildet wieder eine Ausnahme wegen seines ungewöhnlich kleinen $C(W)$. Dadurch wird A mit 1 vergleichbar und der $B \cdot \sin \Theta$ -Term läßt sich prüfen.

Zur Berechnung von P setzen wir in (4) für Y den „positiven $u > 0,7$ “ oder „negativen $u < -6$ “ Zweig aus (3) ein. Der negative Zweig führt auf $P \sim -0,96 v/c$, scheidet also aus, da dieser Wert mit Tabelle 1 unvereinbar ist.

Im untersuchten Energiebereich zwischen 120 und 390 keV hängen A und B nur schwach von der Energie ab. Da sich die Messungen (Tabelle 1) um den Wert $c/v = 1,5$ gruppieren, entwickeln wir A und B an dieser Stelle nach $\Delta(c/v) \equiv (c/v) - 1,5$. In Tabelle 2 sind A , B , $A' = dA/d(c/v)$ und $B' = dB/d(c/v)$ angegeben. Zur Berechnung wurde wie folgt verfahren: 1. Da aus allen Messungen (auch aus dieser) $\Theta \ll 1$ folgt, darf man $\sin \Theta = \Theta$ und $\cos \Theta = 1$ setzen. 2. Y wird gemäß (3) durch u ausgedrückt (positiver Zweig). 3. Der Zähler von B lautet dann ausgeschrieben:

$$(\alpha Z) [u \{0,81 + (\alpha Z)/2 \rho_1(r)\} + u^2 \{2,54 + (\alpha Z)/2 \rho_1(\vec{\sigma} \times \mathbf{r})\}].$$

Die effektiven Kernradien ρ_1 sind nicht genau bekannt. Sie sind von der Größenordnung des Kernradius $\rho = 1,2 \cdot A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ cm. MATUMOTO und YAMADA²⁸ schätzen ab, daß $|\rho/\rho_1 - 0,90| < 0,02/w$, wobei w die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ihre Abschätzung falsch ist ($w =$ „ratio of risk“). Der wahrscheinlichste Wert für ρ_1 ist damit $1,11 \rho$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ρ_1/ρ zwischen 1,04 und 1,19 liegt, ist $2/3$. FUJITA et al.³² konnten speziell für den Fall des RaE zeigen, daß $0,7 \rho < \rho_1 < 1,7 \rho$. Daher haben wir in Tabelle 2 die wahrscheinlichsten und die maximal oder minimal möglichen B -Werte mitgeteilt. In B'/B geht die Unkenntnis von ρ_1 nicht ein.

Entwickelt man nun A und B in der ersten Gl. (4) an der Stelle $c/v = 1,5$, so erhält man

$$-Pc/v = 1 - A (1 + 1,5 \cdot B \Theta) \left[1 + \left\{ \frac{A'}{A} + \frac{(1 + 1,5 \cdot B'/B) \cdot B \Theta}{1 + 1,5 \cdot B \Theta} \right\} \Delta(c/v) \right]. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck läßt sich direkt mit den Meßresultaten vergleichen. In Fig. 1 sind die Werte der Tabelle 1 über c/v aufgetragen. Beschreibt man die Meßpunkte durch $-Pc/v = a + b \cdot A(c/v)$, so folgt nach den Regeln der Aus-

Tabelle 2

u	0,7	1,0	2,0	∞
A	0,32	0,30	0,25	0,17
max . . .	4,2	4,4	4,5	5,0
B wahrsch .	2,9	3,0	3,1	3,4
min . . .	2,1	2,1	2,2	2,4
A'/A	1,6%	5,6%	10,8%	17,6%
B'/B	4,0%	0,0%	-5,2%	-12,0%

gleichsrechnung: $a = 0,75 \pm 0,02$ und $b = 0,02 \pm 0,10$ und daraus durch Vergleich mit (5): $A(1 + 1,5 \cdot B\Theta) = 0,25 \pm 0,02$, (6)

$$A'/A + (1 + 1,5 \cdot B'/B) \cdot B\Theta / (1 + 1,5 \cdot B\Theta) = -0,08 \pm 0,40. \quad (7)$$

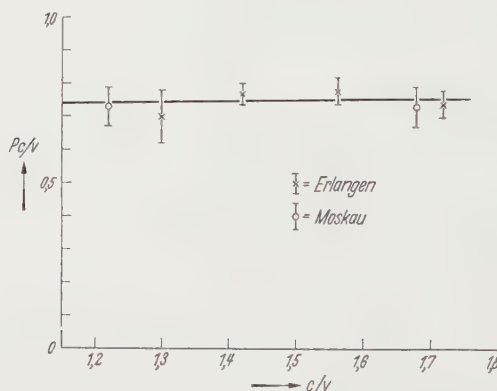


Fig. 1. Die Werte $-Pc/v$ aus Tabelle 1 aufgetragen über c/v . Die ausgezogene Gerade $-Pc/v = 0,75 + 0,02(c/v - 1,5)$ ist die beste Gerade nach den Regeln der Ausgleichsrechnung

Man hat damit zwei Möglichkeiten, um aus Polarisationsmessungen das Produkt $B\Theta$ zu bestimmen:

Weg I aus (6): Der Meßwert 0,25 folgt aus dem *Mittelwert* des Polarisationsgrades. Man benötigt A aus Tabelle 2.

Weg II aus (7): Diese Beziehung folgt aus der *Energieabhängigkeit* der Polarisation. Man benötigt A'/A und B'/B aus Tabelle 2.

Weg I: Man entnimmt A der Tabelle 2 und berechnet $B\Theta$ nach (6). Läßt man u alle erlaubten Werte durchlaufen, so gilt: $-0,19 < \Theta \cdot B < +0,38$. Da der wahrscheinlichste B -Wert ~ 3 ist, ergibt sich daraus $\Theta = (1,8 \pm 5,4)^\circ$. Zu einem vergleichbaren Resultat

($|\Theta| \leq 4,5^\circ$) gelangte auch die Moskauer-Gruppe¹⁶ durch analoge Diskussion ihrer Meßpunkte aus Tabelle 1. Einzelheiten wurden bisher nicht bekannt.

Weg I kann jedoch systematische Fehler enthalten. Zur Auswertung benötigt man den genauen Wert $A(u)$. Der A -Nenner enthält den Formfaktor $C(W)$, in dem sich die großen Terme mehr oder weniger wegheben. Eine Mitberücksichtigung aller in § 6 vor (2) aufgezählten kleinen Effekte kann den Wert von $C(W)$ und damit von A leicht um z.B. 50% verändern. So finden BINCER et al.³³ bei konstantem u für A -Werte zwischen 0,35 und 0,50 je nach Wahl der hier unterdrückten, die kleinen Effekte erfassenden Zusatzparameter.

Weg II ist dagegen von solchen Fehlern frei. (7) enthält zwar A'/A und B'/B , doch sind die genauen Werte wegen der Kleinheit dieser Größen belanglos. Aus (7) und Tabelle 2 folgt $B\Theta$ und daraus mit Hilfe

Tabelle 3

$u \dots$	0,7	1	2	∞
$B\Theta \dots$	$0,10 \pm 0,38$	$0,06 \pm 0,36$	$0,00 \pm 0,34$	$-0,06 \pm 0,30$
$\Theta \dots$	$(2,0 \pm 7,5)^\circ$	$(1,1 \pm 6,8)^\circ$	$(0,0 \pm 6,3)^\circ$	$(-1,1 \pm 5,0)^\circ$

des wahrscheinlichsten B -Wertes die Phase Θ . Die Resultate hängen etwas von u ab. Sie sind in Tabelle 3 mitgeteilt.

Man liest daraus ab: $\Theta = (1,6 \pm 8)^\circ$ für alle u .

Zum Abschluß folgende Bemerkung: Zur Berechnung von Θ aus $B\Theta$ benötigt man B . Bei der B -Berechnung nach (4) wurden Finite-Size-Effekte durch Einführung effektiver Kernradien in die $(\alpha Z)^2 = 0$ -Näherung berücksichtigt. Das führt nach³² für $C(W)$ zu brauchbaren Resultaten, könnte aber bei der B -Berechnung eine zu grobe Näherung sein. Es ist nun nicht schwer, B unter Beachtung von Finite-Size-Effekten nach KOTANI und ROSS²³ in guter Näherung abzuschätzen. Man setzt dazu für I_0 , γ_1 und λ_1 die exakten Werte ein. $g_0(\kappa) - (g$ steht für $\kappa, y, u) -$ ersetzt man, wie dort näher begründet, durch g für alle $\kappa < 0$ und durch $0,8 \cdot g$ für $\kappa = +1$. Die kleinen Größen $g_0^S(\kappa)$ und $g_0^T(\kappa)$ sind näherungsweise $0,3 \cdot g$. Effektive Kernradien ϱ_1 gibt es in²³ nicht. Es ist also $\xi = \alpha Z / 2\varrho$. Man erhält dann für B Werte, die um rund 30% größer sind als B_{warsch} aus Tabelle 2, aber noch im Bereich zwischen B_{max} und B_{min} liegen. Dadurch werden alle Θ -Fehler um 30% geringer als oben angegeben.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN für sein stets förderndes Interesse, den Herren H. BIENLEIN und H. v. ISSENDORFF für ihre Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Polarisationsmessungen.

³³ BINCER, A., E. CHURCH u. J. WENESER: Phys. Rev. Letters **1**, 95 (1958).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

γ_5 -Invarianz und Paritätserhaltung bei starken Wechselwirkungen

Von

G. KRAMER, H. ROLLNIK* und B. STECH

(Eingegangen am 3. März 1959)

It is shown in this paper, that it is possible to construct parity conserving baryon-pion interactions which are γ_5 -invariant in exactly the same manner as electromagnetic and weak interactions.

In vorangegangenen Veröffentlichungen^{1,2} wurde auf die Möglichkeit hingewiesen gegenüber Raumspiegelungen invariante Kopplungen zwischen Baryonen und π -Mesonen zu konstruieren, die überdies ebenso wie die schwachen und elektromagnetischen Wechselwirkungen explizit γ_5 -invariant sind. Dabei verstanden wir unter γ_5 -Invarianz, die Invarianz des Wechselwirkungsoperators unter der Substitution $\psi_K \rightarrow \gamma_5 \psi_K$ für irgendein in der Kopplung auftretendes Spinteilchen K . Hierbei sind z.B. Neutron und Proton als verschiedene Teilchen anzusehen. Gerade diese Art der γ_5 -Invarianz scheint bei den schwachen Wechselwirkungen vorzuliegen^{3,4,5a}. Die in^{1,2} angegebene Beweisführung für die Spiegelungsinvarianz von gewissen γ_5 -invarianten π -Meson-Baryon-Kopplungen ist nicht korrekt**. In der vorliegenden Arbeit soll daher ein strenger Beweis geführt und die genauen Bedingungen dargelegt werden, unter denen eine explizit γ_5 -invariante π -Meson-Baryon Wechselwirkung gleichzeitig paritätsinvariant ist.

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst nur die π -Meson-Nukleon-Wechselwirkung. Der γ_5 -invariante Wechselwirkungsanteil der Lagrange-Dichte ist von der Form

$$L_W = \frac{f}{m} \bar{\psi} i \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \vec{T} \psi \cdot \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}. \quad (1)$$

* Beurlaubt von der Freien Universität Berlin.

** Für einen diesbezüglichen Hinweis danken wir Herrn Dr. SYMANZIK und Dr. W. THEIS.

¹ STECH, B.: Phys. Rev. Lett. **2**, 63 (1959).

² STECH, B., u. G. KRAMER: Z. Physik **154**, 128 (1959).

³ STECH, B., u. J. H. D. JENSEN: Z. Physik **141**, 175, 403 (1955).

⁴ FEYNMAN, R. P., and M. GELL-MANN: Phys. Rev. **109**, 193 (1958).

⁵ SUDARSHAN, E. C. G., and R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **109**, 1860 (1958)

^{5a} Eine schwächere γ_5 -Invarianz postulieren: TIOMNO, J.: Nuovo Cim. **1**, 226 (1955) und T. TAKABAYASI u. V. V. RAMAN: C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 2307 (1958).

In dieser Gleichung soll \vec{T} eine Isospinvektormatrix bezeichnen, die im allgemeinen noch vom π -Mesonenfeld abhängt. Wir suchen diese Isospinmatrix \vec{T} nun so zu bestimmen, daß die Kopplung (1) spiegelungsinvariant ist. Da die Spiegelungsinvarianz an einer γ_5 -invarianten Form der Kopplung wie sie in (1) vorliegt nicht leicht zu erkennen ist, sollen Transformationen der Feldoperatoren durchgeführt werden. Gelingt es \vec{T} so zu bestimmen, daß eine Transformation der Feldoperatoren angegeben werden kann, die einerseits zu einer offenkundig paritätsinvarianten Kopplung führt und andererseits die physikalischen Konsequenzen der Theorie (S-Matrix) unverändert läßt, so ist unser Ziel erreicht.

Ein einfaches Beispiel ist die Kopplung neutraler Mesonen, wobei T natürlich nur eine Komponente hat. In diesem Fall ist (1) schon mit $T=1$ paritätsinvariant. Hier führt nämlich die einfache Substitution (direkt in der Lagrange-Funktion oder in den Feldgleichungen):

$$\psi(x) = c \cdot e^{i \frac{f}{m} \Phi(x)} \psi'(x), \quad \Phi(x) = \Phi'(x) \quad (2)$$

auf Feldgleichungen in den $\psi'(x)$ und $\Phi'(x)$ mit reiner axialer Kopplung⁶ c ist eine Renormierungskonstante (vgl. Anhang). Die Möglichkeit den Vektorstrom $\bar{\psi} \gamma_\mu \psi$ aus den Feldgleichungen zu eliminieren folgt aus dem Verschwinden der Divergenz dieses Stromes. Während in der γ_5 -invarianten Form der Lagrange-Dichte und der Bewegungsgleichungen der Paritätsoperator eine komplizierte Form hat, kann für die gestrichenen Feldoperatoren die übliche Form des Paritätsoperators benutzt werden und die Spiegelungsinvarianz ist unmittelbar ersichtlich. Die physikalische Äquivalenz der transformierten und untransformierten Feldgleichungen folgt aus der Tatsache, daß die ein- und auslaufenden asymptotischen Felder von $\psi'(x)$, $\Phi'(x)$ mit den entsprechenden Feldern von $\psi(x)$, $\Phi(x)$ übereinstimmen und daher zu der gleichen S-Matrix führen. Der Beweis dieser Aussage ist — auch für den nun folgenden allgemeineren Fall — im Anhang durchgeführt.

In der symmetrischen Mesonentheorie ist die Situation wegen des Auftretens der nicht miteinander vertauschbaren Isospinmatrizen komplizierter. In diesem Falle benutzen wir an Stelle von (2) eine Substitution*

$$\psi(x) = c \cdot U \psi'(x), \quad \vec{\Phi}(x) = \vec{\Phi}'(x). \quad (3)$$

* In einer etwas anderen Formulierung ist die Transformation (3) schon mehrfach beim Beweis von Äquivalenztheoremen der Mesonentheorie verwendet worden⁷⁻¹⁰.

⁶ Vgl. z. B. UMEZAWA, H., Quantum Field Theory, Chap. XI, § 3. Amsterdam: North-Holland Publ. Company 1956.

⁷ DYSON, F. J.: Phys. Rev. **73**, 929 (1948).

⁸ FOLDY, L. L.: Phys. Rev. **84**, 168 (1951).

⁹ WENTZEL, G.: Phys. Rev. **86**, 802 (1952) (L.).

¹⁰ BERGER, J. M., L. L. FOLDY and R. K. OSBORN: Phys. Rev. **87**, 1061 (1952).

Dabei soll U eine gegenüber Drehungen im Isoraum invariante Matrix der Form

$$U = \frac{1 + i \vec{\tau} \vec{\Phi} w}{1 + \vec{\Phi}^2 w^2} \quad (4)$$

darstellen, wobei w eine zunächst beliebige Funktion von $\vec{\Phi}^2$ ist und $\vec{\tau}$ die üblichen Isospinmatrizen bezeichnet. Damit allerdings die ein- und auslaufenden Felder für $\psi'(x)$, $\Phi'(x)$ und $\psi(x)$, $\Phi(x)$ übereinstimmen, soll U eine Potenzreihenentwicklung in f/m erlauben.

Führt man die Substitution (3) im Lagrange-Operator oder in den Feldgleichungen durch, so ergibt sich als neue Kopplung:

$$L'_W = |c|^2 \cdot \bar{\psi}' i \gamma_\mu \left\{ i U^+ \frac{\partial}{\partial \vec{\Phi}} U + \frac{f}{m} U^+ \vec{T} U (1 + \gamma_5) \right\} \psi' \cdot \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi}'. \quad (5)$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks ergibt sich aus dem wechselwirkungs-freien Anteil der Lagrange-Funktion.

Gl. (5) ist sicher eine spiegelinvariante Kopplung, wenn der von γ_5 freie Anteil gerade und der mit γ_5 multiplizierte Anteil ungerade Potenzen des Feldes $\vec{\Phi}'(x)$ enthält. (Diese Forderung impliziert, daß das Mesonenfeld $\vec{\Phi}'(x)$ ein pseudoskalarcs Feld ist.) Wählen wir in Gl. (1)

$$\vec{T} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + (f/m)^2 \vec{\Phi}^2} \left(\vec{\tau} + \frac{f}{m} [\vec{\Phi} \times \vec{\tau}] \right), \quad (6)$$

so sind die gestellten Forderungen erfüllt, wenn für die Transformation (3), (4) die Funktion

$$w(\vec{\Phi}^2) = \frac{f/m}{1 + \sqrt{1 + (f/m)^2 \vec{\Phi}^2}} \quad (7)$$

benutzt wird. $w(\vec{\Phi}^2)$ erfüllt die im Zusammenhang mit der Asymptotenbedingung an die Transformation U gestellte Bedingung der Möglichkeit einer Entwicklung nach Potenzen von f/m .

Gl. (1) mit (6) kann in folgender Weise geschrieben werden:

$$L_W = \frac{f}{m} (\vec{j}_\mu + \vec{j}_\mu^A) \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} - \frac{f^2}{m^2} \frac{\vec{\Phi}}{1 + (f/m)^2 \vec{\Phi}^2} \left(\vec{\Phi} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \right) \right). \quad (8)$$

In dieser Gleichung bezeichnet \vec{j}_μ den aus (1) mit (6) folgenden totalen Isospinvektorstrom, der einer Kontinuitätsgleichung genügt, während \vec{j}_μ^A den Axialvektorstrom:

$$\vec{j}_\mu^A = \bar{\psi} i \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\tau} \psi \quad (9)$$

darstellt. Diese Art der Darstellung für L_W entspricht der in ^{1, 2} angestrebten Form. Die in ² angegebene Gl. (4) unterscheidet sich von Gl. (8) durch den letzten Term, der jedoch für die Spiegelinvarianz notwendig ist.

In den transformierten Feldoperatoren geschrieben lautet die Kopplung auf Grund von $L(\psi) = L'(\psi')$

$$L'_W = |c|^2 \left\{ \frac{f}{m} \frac{1}{2} \bar{\psi}' i \gamma_\mu \gamma_5 \vec{\tau} \psi' \left(\frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} - \frac{f^2/m^2}{a^2(1+a)} \vec{\Phi} \left(\vec{\Phi} \cdot \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \right) \right) - \right. \\ \left. - \frac{(f/m)^2}{a(1+a)} \frac{1}{2} \bar{\psi}' i \gamma_\mu \vec{\tau} \psi' \left[\vec{\Phi} \times \frac{\partial}{\partial x_\mu} \vec{\Phi} \right] \right\}, \quad (10)$$

wobei

$$a = \sqrt{1 + (f/m)^2 \vec{\Phi}^2}.$$

In Gl. (10) ist die Spiegelungsinvarianz offensichtlich, während die γ_5 -Invarianz für jedes Teilchen im Gegensatz zu (1) nicht mehr explizit in Erscheinung tritt.

Die Form der Gl. (10) für L'_W ist natürlich nur ein Beispiel und ist durch den speziell gewählten Ansatz Gl. (6) für \vec{T} bestimmt. Dieses \vec{T} scheint jedoch das einfachste zu sein, das die Kopplung (1) gleichzeitig γ_5 -invariant und spiegelinvariant macht.

Das Ankoppeln des elektromagnetischen Feldes bringt keine neue Schwierigkeit. Es zeigt sich nämlich, daß die eichinvariante Kopplung der Photonen an die Lagrange-Funktion mit der Wechselwirkung Gl. (1) zu demselben Ergebnis führt wie die explizit spiegelinvariante Kopplung an die Lagrange-Funktion mit der Wechselwirkung Gl. (5)*. Dies liegt an der Drehinvarianz der Matrix U im Isoraum, die zu der Relation führt:

$$U^+ \frac{\vec{\tau}}{2} U = \frac{1}{2} \vec{\tau} + i U^+ \left[\vec{\Phi} \times \frac{\partial U}{\partial \vec{\Phi}} \right]. \quad (11)$$

Es ist naheliegend, die gleichzeitige Paritäts- und γ_5 -Invarianz auch für alle π -Meson-Baryon-Kopplungen zu fordern. Solange man die Massendifferenzen des Λ - und der Σ -Teilchen vernachlässigen kann, lassen sich die Paare Σ^+ , $\frac{1}{\sqrt{2}} (\Lambda - \Sigma^0)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (\Lambda + \Sigma^0)$, Σ^- einführen¹¹. Die oben bei der π -Meson-Nukleon-Wechselwirkung durchgeführte Argumentation kann dann auf alle Isospindoublets wörtlich übertragen werden.

Wir danken Herrn Dr. SYMANZIK für wertvolle Hinweise.

Einer von uns (H. R.) dankt der „Görres-Gesellschaft zur Pflege der Wissenschaft“ für ein Stipendium.

Anhang

In diesem Anhang soll die asymptotische Gleichheit der Felder $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ gezeigt werden. Wir wollen verlangen, daß die Funktion U aus den Gln. (3) und (4) umkehrbar ist und daß das Feld $\psi'(x) = (cU)^{-1} \psi(x)$ nach Potenzen von f/m $\Phi(x)$ entwickelt werden kann. Die früher benutzte Adiabatenhypothese ($f/m \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \pm \infty$) läßt es nunmehr bereits plausibel erscheinen, daß die beiden Felder $\psi'(x)$ und $\psi(x)$ für große Zeiten übereinstimmen.

* Die elektromagnetische Kopplung darf wegen der geforderten γ_5 -Invarianz explizit keine Pauli-Terme enthalten^{1,2}.

¹¹ GELL-MANN, M.: Phys. Rev. **106**, 1296 (1957).

Um etwas strenger vorzugehen, können die Ergebnisse einer Arbeit von ZIMMERMANN¹² benutzt werden. Zu diesem Zweck definieren wir ein- bzw. auslaufende Felder durch die Relation¹²

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x) &= \psi(x) + \int \frac{S_{\text{ret}}(x-x')}{\text{av}} \left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x'_\mu} + M \right) \psi(x') d^4 x' \\ \psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x) &= \psi'(x) + \int \frac{S_{\text{ret}}(x-x')}{\text{av}} \left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x'_\mu} + M \right) \psi'(x') d^4 x' \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.1})$$

Der Beweis der Übereinstimmung der beiden asymptotischen Felder ist erbracht, wenn die beiden folgenden Punkte bewiesen werden können:

I. Ein Ein-Nukleonenzustand Ψ_α des Hilbert-Raums läßt sich mit Hilfe des Feldes $\psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$ ebenso wie mit Hilfe des Feldes $\psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x)$ aus dem Vakuum Ω aufbauen:

$$\Psi_\alpha = \int \psi_{\text{out}}^{\text{in}*}(x) f_\alpha(x) d^3 x |\Omega\rangle = \int \psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}*}(x) f_\alpha(x) d^3 x |\Omega\rangle. \quad (\text{A.2})$$

In diesen Ausdrücken ist $f_\alpha(x)$ eine Lösung der freien Dirac-Gleichung.

II. Das Feld $\psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x)$ besitzt mit den Feldern $\psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$ und $\Phi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$ die gleichen Vertauschungsrelationen, die auch das Feld $\psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$ mit diesen Feldoperatoren hat.

Aus den Punkten I und II folgt für alle Hilbert-Raumzustände Ψ_1, Ψ_2 :

$$\int f_\alpha^*(x) \langle \Psi_1 | \psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x) | \Psi_2 \rangle d^3 x = \int f_\alpha^*(x) \langle \Psi_1 | \psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x) | \Psi_2 \rangle d^3 x$$

womit die völlige Äquivalenz der asymptotischen Felder gezeigt ist.

Punkt I läßt sich aus der Lorentz-Invarianz der Feldoperatoren $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ erhalten. Bezeichnet nämlich Ψ_p einen Ein-Nukleonenzustand mit dem Impuls p und $-p^2 = M^2$ so ist

$$\langle \Omega | \psi_{\text{in}}(x) | \Psi_p \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{ip \cdot x} u_p \quad (\text{A.3})$$

und

$$\langle \Omega | \psi_{\text{in}}'(x) | \Psi_p \rangle = \langle \Omega | \psi'(x) | \Psi_p \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{ip \cdot x} u_p. \quad (\text{A.4})$$

Damit in Gl. (A.4) auf der rechten Seite die ebene Welle mit dem gleichen Faktor wie in Gl. (A.3) versehen ist, muß die Renormierungskonstante c aus Gl. (4) bzw. (2) der Gleichung

$$c = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \bar{u}_p \langle \Omega | U^{-1}(0) \psi(0) | \Psi_p \rangle \quad (\text{A.5})$$

genügen. Aus der Tatsache, daß die ein- bzw. auslaufenden Felder nach (A.1) der freien Dirac-Gleichung genügen, folgt außerdem

$$\langle \Omega | \psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x) | \Psi \rangle = \langle \Omega | \psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x) | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{A.6})$$

für alle Hilbert-Raumzustände Ψ mit $-p^2 \neq M^2$. Aus (A.3) (A.4) und (A.6) ergibt sich die Behauptung I.

Weiterhin erlaubt (A.3), (A.4) und (A.6) zusammen mit den entsprechenden Relationen für das Feld $\Phi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$, die Berechnung der Vakuum Erwartungswerte der gewünschten Vertauschungsrelationen¹². Letztere sind daher für die $\psi_{\text{out}}^{\text{in}}(x)$ und für die $\psi_{\text{out}}^{\prime \text{in}}(x)$ identisch. Schwieriger zu beweisen ist die volle Behauptung II. Damit nämlich die Gleichheit dieser Vertauschungsrelationen nicht nur für die Vakuum Erwartungswerte, sondern allgemein gilt, ist es noch notwendig zu zeigen, daß alle Vertauschungsklammern c -Zahlen sind. Entwickelt man $\psi'(x)$ nach Potenzen von f/m so scheint bei geeigneter Definition der auftretenden Operatorprodukte ein solcher Beweis analog wie bei ZIMMERMANN¹² für jede Näherung in f/m möglich.

¹² ZIMMERMANN, W.: *Nouvo Cim.* **10**, 597 (1958).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Zur (γ, p) - und (γ, np) -Reaktion am Argon 40

Von

P. BRIX*, A. KÖRDING und K.H. LINDENBERGER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. Februar 1959)

Argon gas has been irradiated with 34 MeV bremsstrahlung. The yields of the reactions $A^{40}(\gamma, p) Cl^{39}$ and $A^{40}(\gamma, np) Cl^{38}$ were determined relative to $C^{12}(\gamma, n)$ by β -counting. The resulting upper limits for the cross sections integrated to 28 MeV are 160 MeVmbarns for (γ, p) , and 35 MeVmbarns for (γ, np) . This does not confirm the anomalously high $A^{40}(\gamma, p)$ -cross section reported in the literature.

I. Einleitung

Der (γ, p) -Prozeß am A^{40} zeigt nach einer Messung von MCPHERSON, PEDERSON und KATZ¹ ein ungewöhnliches Verhalten (vgl. auch ²): Der bis 25 MeV γ -Energie integrierte Wirkungsquerschnitt ist mit 540 MeVmbarn um einen Faktor 1,5 größer als das entsprechende $\int \sigma dE$ für den (γ, n) -Prozeß, obwohl die (γ, p) -Schwelle 2,2 MeV oberhalb der (γ, n) -Schwelle liegt. Da der (γ, p) -Wirkungsquerschnitt bei 25 MeV sein Maximum noch nicht erreicht hat, wird ferner für das A^{40} die Summenregel^{3,4} für Kernphotoabsorption verletzt, was sonst für kein Nuklid bekannt ist.

Für das dem A^{40} in bezug auf den Kernphotoeffekt ähnliche Ca^{44} wurde kürzlich ein viel kleinerer (γ, p) -Wirkungsquerschnitt gemessen⁵. Es erschien uns deshalb von Interesse, die Reaktion $A^{40}(\gamma, p) Cl^{39}$ erneut zu untersuchen. Wir fanden in der Tat eine wesentlich geringere Ausbeute an Cl^{39} als nach der Literatur¹ zu erwarten war. In der vorliegenden Arbeit wird über diese Messungen berichtet, bei denen es uns auf die Angabe einer möglichst zuverlässigen oberen Grenze für $\int \sigma dE$, integriert bis 28 MeV, ankam**.

* Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt.

¹ MCPHERSON, D., E. PEDERSON u. L. KATZ: Canad. J. Phys. **32**, 593 (1954).

² SPICER, B.M.: Phys. Rev. **100**, 791 (1955).

³ LEVINGER, J.S., u. H.A. BETHE: Phys. Rev. **78**, 115 (1950).

⁴ GELL-MANN, M., M.L. GOLDBERGER u. W.E. THIRRING: Phys. Rev. **95**, 1612 (1954).

⁵ BRIX, P., U. HEGEL, K.H. LINDENBERGER u. D. QUITMANN: Z. Physik **150**, 461 (1958).

** Vorgetragen auf der Sitzung des Fachausschusses Kernphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15. 4. 58 in Bad Neuenahr [Phys. Verh. **9**, 16 (1958)] und auf der National Bureau of Standards Photonuclear Conference am

II. Experimentelle Methode

Ein zylindrisches Rohr aus V4A-Stahl wurde mit reinem Argon (Druck 10 Atm, Fremdgasbeimischungen kleiner als 0,1%) gefüllt und im kollimierten Strahl eines auf 34 MeV eingestellten Betatrons* etwa

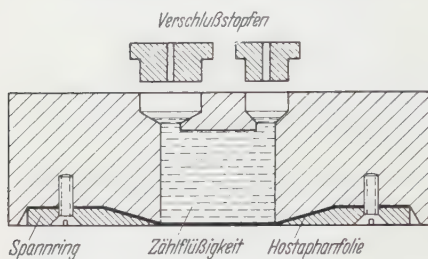


Fig. 1. Flüssigkeitsküvette mit dünnem Boden für β -Zählung (Querschnitt). Die Küvette und der Spannungring bestehen aus Plexiglas, als Boden dient eine straff gespannte Folie aus 25 μ Hostaphan (Hersteller: Kalle & Co., Wiesbaden). Die Zählflüssigkeit befindet sich in einem Volumen von 30 mm \varnothing und 25 mm Höhe. Bei der Zählung lag der Küvettenboden unmittelbar auf dem Fenster (10 μ Hostaphan, aluminisiert) eines Halbkugelmethan-Durchflußzählers (Material: Messing, Halbkugelradius 33,5 mm).

60 min lang bestrahlt. Eine mitbestrahlte Polystyrolscheibe (465 mg/cm²) diente über den Prozeß $C^{12}(\gamma, n) C^{11}$ als Monitor.

Nach der Bestrahlung wurde das Argon abgeblasen und das an den Gefäßwänden adsorbierte Cl wie bei McPHERSON, PEDERSON und KATZ¹ mit etwa 50 cm³ 0,1-normaler Salzsäure ausgeschüttelt. Diese Lösung wurde ohne weitere chemische Verarbeitung für die Messung der β -Aktivität benutzt. Der Bruchteil des bei der Bestrahlung gebildeten radioaktiven

Chlors, der a) beim Abblasen des Argons aus dem Bestrahlungsgefäß entwich, und b) beim Ausschütteln mit Salzsäure im Gefäß zurückblieb, wurde für jeden Versuch gesondert bestimmt. Hierfür wurde die γ -Aktivität des Bestrahlungsrohres jeweils vor und nach dem Abblasen bzw. Ausschütteln mit einem NaJ-Spektrometer gemessen. Die Verluste beider Operationen zusammen waren — mit einer Ausnahme — stets kleiner als 3%. Die Zählflüssigkeit wurde in einer dosenförmigen Flüssigkeitsküvette (Fig. 1) auf das Fenster eines Halbkugel-Methan-Durchflußzählers aufgesetzt. Es lag in guter Näherung 2- π -Zählgeometrie vor.

Die zeitlich konstante Ansprechwahrscheinlichkeit und die geringe Totzeit des Methan-Zählers waren von entscheidender Bedeutung für die eindeutige Analyse des zeitlichen Abfalls der Zählraten und damit für die Messung überhaupt. Es zeigte sich nämlich, daß in der Zählflüssigkeit neben der 55,5 min-Aktivität des Cl^{39} noch ein β -Strahler mit etwas kürzerer Halbwertszeit vorhanden war. Diese Aktivität konnte als Cl^{38}

30. 4. 58 in Washington D. C. — Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen erschien noch eine Arbeit von I. P. IAVOR, J. Exptl. Theoret. Phys. **34**, 1420 (1958), Soviet Phys. JETP **34** (7), 983 (1958) über Photoreaktionen am Argon 40. Diese mit einer Nebelkammer durchgeführte Untersuchung ergab einen bis 70 MeV integrierten Wirkungsquerschnitt von (350 ± 100) MeVmbarn für die (γ, p) - und ~ 35 MeVmbarn für die $(\gamma, n p)$ -Reaktion.

* 35 MeV-Betatron der Siemens-Reiniger-Werke Erlangen.

($T_{\frac{1}{2}} = 37,3$ min) identifiziert* werden, das aus dem A^{40} durch die hier erstmals beobachtete (γ, np) - bzw. (γ, d) -Reaktion entsteht. Bei Kontrollbestrahlungen mit 18 MeV, d.h. unterhalb der Schwellenenergie für diese Reaktionen, fehlte die 37,3 min-Aktivität. Mit dem bei dieser Betatronenergie erzeugten radioaktiven Chlor wurde die Halbwertszeit des Cl^{39} kontrolliert. Es ergab sich $T_{\frac{1}{2}} = (55,5 \pm 0,3)$ min in Übereinstimmung mit dem von HASLAM, KATZ, MOODY und SKARSGARD⁶ gemessenen Wert $(55,5 \pm 0,2)$ min. Für das Cl^{38} wurde die Literaturangabe⁷ $T_{\frac{1}{2}} = (37,29 \pm 0,04)$ min bei der Analyse des zeitlichen Abfalls der Chlorpräparate benutzt.

Die in einem Zeitintervall von t bis $t + \Delta t$ für beide Aktivitäten zusammengezählte Impulszahl Δz beträgt nach Totzeitkorrektur und Abzug des Nulleffektes

$$\left. \begin{aligned} \Delta z &= z_{39} w_{39} + z_{38} w_{38} \\ \text{mit } w_i &= e^{-\lambda_i t} (1 - e^{-\lambda_i \Delta t}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Dabei sind z_{39} und z_{38} diejenigen Impulszahlen, die zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ auf Cl^{39} und Cl^{38} einzeln entfallen würden, λ_{39} und λ_{38} sind die Zerfallskonstanten der beiden Isotope. Ein Diagramm mit $\Delta z/w_{39}$ als Ordinate und w_{38}/w_{39} als Abszisse ergibt eine Gerade, aus der z_{39} als Ordinatenabschnitt und z_{38} als Steigung entnommen werden können. Störaktivitäten und falsche Werte der benutzten Zerfallskonstanten λ_i wären an einer Krümmung der Kurve zu erkennen. Fig. 2 zeigt je eine solche Bestimmung von z_{38} und z_{39} bei $E_0 = 18$ MeV und $E_0 = 34$ MeV Betatronenergie. Die Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate durch die Meßpunkte gelegt. Die Figur zeigt, daß unterhalb der (γ, d) -Schwelle eine reine 55,5 min-Aktivität vorliegt, während bei 34 MeV zusätzlich eine merkliche 37,3 min-Aktivität vorhanden ist.

Aus den gemessenen Impulszahlen z wurden die zugehörigen Zahlen N der Zerfälle nach einer von HEINTZE und FISCHBECK⁸ angegebenen Beziehung ausgewertet,

* Außer der gemessenen Halbwertszeit spricht hierfür das mit dem NaJ-Spektrometer gemessene γ -Spektrum. — Der isomere Zustand des Cl^{38} , der durch γ -Übergang mit 1 sec Halbwertszeit vollständig in den Grundzustand übergeht, war bei Meßbeginn bereits zerfallen.

⁶ HASLAM, R. N. H., L. KATZ, H. J. MOODY u. H. M. SKARSGARD: Phys. Rev. **80**, 318 (1950).

⁷ COBBLE, J. W., u. R. W. ATTEBERRY: Phys. Rev. **80**, 917 (1950).

⁸ HEINTZE, J., u. H. FISCHBECK: Z. Physik **147**, 277 (1957).

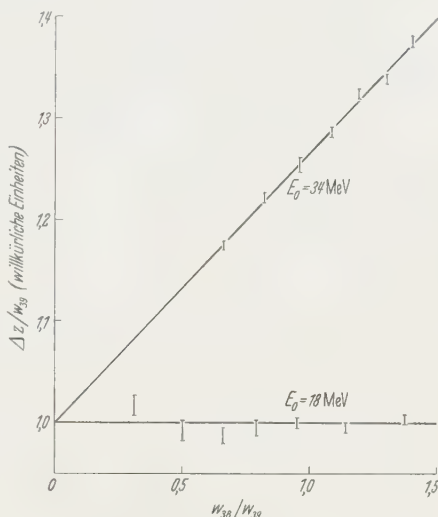


Fig. 2. Graphische Analyse von Abklingkurven zur Bestimmung des Cl^{38} - und Cl^{39} -Anteils an der Gesamtimpulszahl. Die Bezeichnungen sind im Text definiert. Der Anstieg der Geraden gibt den Cl^{38} -Anteil, der Schnittpunkt mit der Ordinate den Cl^{39} -Anteil, der zum Vergleich auf 1 normiert wurde

die für β -Zählung in 2π -Geometrie aus β -sättigungsdicker Schicht brauchbar ist:

$$z/N = a (\varrho \bar{R}_\beta / \varrho x) C_A C_\gamma. \quad (2)$$

Dabei sind ϱ die Dichte, x die Dicke der Flüssigkeitsschicht und \bar{R}_β die über das β -Spektrum gemittelte Elektronenreichweite. Der empirische Faktor a , der nach Messungen der Autoren⁸ wenig von der Art des β -Spektrums abhängt, wurde für unsere Zählordnung mit wäßriger P^{32} -Lösung bestimmt*. P^{32} hat ein ähnliches β -Spektrum wie Cl^{39} . Wegen der verbleibenden Unsicherheit bei der Übertragung des Zahlenwertes von a auf Cl^{39} und Cl^{38} wurden die Fehlergrenzen dieses Faktors angemessen erhöht. Sie sind in der Tabelle zusammen mit den anderen benutzten Daten angegeben. Die Korrekturfaktoren C_A und C_γ , welche die Absorption der β -Strahlen im Küvettenboden und Zählerfenster bzw. die Erhöhung der Zählrate durch die beim β -Zerfall auftretende γ -Strahlung berücksichtigen, wurden durch Absorptionsmessungen mit zusätzlichen Hostaphanfolien bzw. β -sättigungsdicken Messing-Absorbern für jedes Isotop bestimmt.

Für die mitbestrahlte Polystyrolscheibe war der Zusammenhang zwischen Zerfallsrate und Zählrate durch eine gesonderte Eichung¹² im Institut gemessen worden.

Tabelle. Daten für die Absolutbestimmung der β -Aktivität nach Gl. (2)
Definition der Bezeichnungen im Text

Isotop	P^{32}	Cl^{39}	Cl^{38}
$\varrho \bar{R}_\beta$	282 mg/cm ²	358 mg/cm ²	703 mg/cm ²
C_A	$0,955 \pm 0,013$	$0,964 \pm 0,010$	$0,980 \pm 0,010$
C_γ	1,000	$1,103 \pm 0,015$	$1,035 \pm 0,030$
a	$0,206 \pm 0,009$	$(0,206 \pm 0,025)$	$(0,206 \pm 0,050)$

Die mittlere Reichweite $\varrho \bar{R}_\beta$ wurde mit der von HEINTZE und FISCHBECK⁹ benutzten Energie-Reichweitebeziehung ausgewertet, wobei die β -Spektren-Arbeiten folgender Autoren entnommen wurden: POHM, WADDELL und JENSEN⁹ bei P^{32} , PENNING, MALTRUD, HOPKINS und SCHMIDT¹⁰ bei Cl^{39} und LANGER¹¹ bei Cl^{38} .

C_A und C_γ gelten für die bei Fig. 1 beschriebene Zählordnung; die Hostaphanfolien von Küvettenboden und Zählerfenster waren zusammen $(4,5 \pm 0,5)$ mg/cm² dick. Die eingeklammerten a -Werte wurden von der P^{32} -Eichung her übernommen.

III. Ergebnisse

Für die Ausbeuten bei $E_0 = 34$ MeV, bezogen auf die als Monitor benutzte $Cl^{12}(\gamma, n) Cl^{11}$ -Reaktion, ergeben unsere Messungen

$$Y_{39}/Y_{11} = 2,11 \pm 15\%; \quad Y_{38}/Y_{11} = 0,40 \pm 30\%. \quad (3)$$

* Die Eichung der P^{32} -Lösung verdanken wir dem Isotopen-Laboratorium der Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft, Karlsruhe.

⁹ POHM, A.V., R.C. WADDELL u. E.N. JENSEN: Phys. Rev. **101**, 1315 (1956).

¹⁰ PENNING, J.R., H.R. MALTRUD, J.C. HOPKINS u. F.H. SCHMIDT: Phys. Rev. **104**, 740 (1956).

¹¹ LANGER, L.M.: Phys. Rev. **77**, 50 (1950).

¹² MÜLLER, D.: Diplomarbeit, Heidelberg 1959 (unveröffentlicht).

Dabei ist

$$Y_x = \int_0^{E_0} \sigma_x(E) S(E, E_0) dE; \quad (4)$$

als Index wird die Massenzahl des Reaktionsproduktes benutzt. Die Funktion $S(E, E_0)$ gibt in willkürlicher Normierung die Zahl der γ -Quanten der Energie E je Energieintervall an; E_0 ist die Maximalenergie des Bremsspektrums.

Eine obere Grenze für den bis 28 MeV integrierten Wirkungsquerschnitt läßt sich aus der wegen $\partial S(E, E_0)/\partial E < 0$ gültigen Beziehung

$$Y_x/Y_{11} > S^*(28 \text{ MeV}, E_0) \int_0^{28 \text{ MeV}} \sigma_x(E) dE \quad (5)$$

ableiten, wobei

$$S^*(28 \text{ MeV}, E_0) = S(28 \text{ MeV}, E_0) / \int_0^{E_0} S(E, E_0) \sigma_{11}(E) dE. \quad (6)$$

Aus dem von BARBER, GEORGE und REAGAN¹³ für den (γ, n) -Prozeß am C^{12} gemessenen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{11}(E)$ ergibt sich

$$S^*(28 \text{ MeV}, 34 \text{ MeV}) = 16,4 \text{ MeV}^{-1} \text{ barn}^{-1}$$

für ein Schiffspektrum. Wenn hierfür noch eine Unsicherheit von 10% vorsichtshalber linear zu den Fehlern bei (3) addiert wird, folgt

$$\int_0^{28 \text{ MeV}} \sigma(E) dE < 160 \text{ MeVmbarn für } A^{40}(\gamma, p) \text{ Cl}^{39},$$

$$\int_0^{28 \text{ MeV}} \sigma(E) dE < 35 \text{ MeVmbarn für } A^{40}(\gamma, np) \text{ Cl}^{38}.$$

Durch die Wahl von 28 MeV als Integrationsgrenze ergibt sich eine besonders zuverlässige Aussage, da die in Gl. (6) definierte Größe S^* im Bereich $32 \text{ MeV} < E_0 < 35 \text{ MeV}$ nur sehr wenig von E_0 und der genauen Form des Bremsspektrums abhängt¹⁴.

Als obere Grenze für den bis 28 MeV integrierten Wirkungsquerschnitt der $A^{40}(\gamma, p)$ -Reaktion erhalten wir weniger als ein Drittel des von McPHERSON, PEDDERSON und KATZ¹ bis 25 MeV gefundenen Wertes. Legt man unsere Ergebnisse zugrunde, so sind die in der Einleitung erwähnten und in der Literatur^{1,2} diskutierten Anomalien des Kernphotoeffekts am A^{40} beseitigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Betatron und die Apparaturen als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat. Unveröffentlichte Arbeiten der Herren G. DOSCH, K. FISCHER, D. MÜLLER und C. SALANDER aus der Betatrongruppe des Instituts haben zu dieser Untersuchung beigetragen. Unser besonderer Dank gilt dem Betreuer des Betatrons, Herrn D. RENNER.

¹³ BARBER, W.C., W.D. GEORGE u. D.D. REAGAN: Phys. Rev. **98**, 73 (1955).

¹⁴ BRIX, P., u. E.K. MASCHKE: Z. Naturforsch. **12a**, 1013 (1957) und Z. Physik (im Druck).

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Das magnetische Einmündungsgesetz bei plastisch verformten Nickel- und Nickel-Kobalt-Einkristallen *

Von

HELMUT KRONMÜLLER

Mit 21 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß einer plastischen Verformung auf die Einmündung in die ferromagnetische Sättigung experimentell untersucht. Ni- und NiCo-Einkristalle wurden bei Raumtemperatur und -183°C im Zugversuch plastisch verformt. Abweichend von dem Vorgehen früherer Autoren wurde zur Auswertung der magnetischen Messungen nicht die Feldstärkeabhängigkeit, sondern die Abhängigkeit von der plastischen Verformung benützt. Aus der Temperaturabhängigkeit der differentiellen Suszeptibilität χ ergibt sich, daß die Zunahme von χ mit wachsender Verformung der magnetostriktiven Wirkung der während der Verformung entstandenen Fehlstellen, insbesondere der Versetzungen, zuzuschreiben ist.

Legt man das von A. SEEGER für die Verformung kubisch flächenzentrierter Einkristalle entwickelte Versetzungsmodell zugrunde und entnimmt man die darin auftretenden Kenngrößen der elektronenmikroskopischen Ausmessung des Gleitlinienbildes, so lassen sich die magnetischen Messungen ohne Anpassung von verfügbaren Parametern quantitativ deuten. Dabei ist die Berücksichtigung des durch die elastischen Spannungen in der Nachbarschaft der Versetzungen hervorgerufenen magnetostriktiven Streufeldes wesentlich.

1. Einleitung

1.1. Experimentelle Ergebnisse. Die Magnetisierungskurven von Nickeleinkristallen zeigen den in Fig. 1 für die drei ausgezeichneten krsitallographischen Richtungen angegebenen Verlauf. In diesen Kurven können drei Bereiche unterschieden werden, innerhalb denen die Magnetisierungszunahme durch charakteristische Prozesse erfolgt.

1. Bei kleinen Feldstärken erfolgt die Magnetisierungszunahme durch reversible Blochwandverschiebungen. Die an Versetzungen oder anderen Inhomogenitäten aufgehängten Blochwände werden in Richtung des angelegten Feldes verschoben.

2. Im zweiten Bereich finden die irreversiblen Blochwandverschiebungen statt.

3. Sind diese Wandverschiebungen abgelaufen, so erfolgt die Magnetisierungszunahme nur noch durch reversible Drehprozesse.

* D 93 (gekürzt).

Die folgenden Untersuchungen werden sich mit dem Bereich 3 der Magnetisierungskurve, dem sog. Einmündungsgebiet, befassen. P. WEISS^{1,2} fand experimentell für die Feldstärkeabhängigkeit der Drehprozesse folgende Beziehung:

$$I = I_s(1 - a'/H). \quad (1.11)$$

In der Folgezeit wurde dieses Gesetz von mehreren Autoren durch zusätzliche Glieder ergänzt. So können H. POLLEY³, E. KNELLER⁴ und H. DIETRICH⁵ ihre experimentellen Messungen im Feldstärkebereich $0 < H < 2500$ Oe durch folgenden analytischen Ausdruck deuten:

$$I = I_s(1 - a'/H - b'/H^2) + \chi_0 H \quad (1.12)$$

oder:

$$\chi = dI/dH = I_s(a'/H^2 + 2b'/H^3) + \chi_0.$$

1.2. Theoretische Ergebnisse. Die seitherigen theoretischen Untersuchungen beschränken sich darauf, die *Feldstärkeabhängigkeit* des Einmündungsgesetzes quantitativ zu verstehen. GANS⁶ und AKULOV⁷ können die Konstante b' in (1.12) auf den Einfluß der Kristallenergie zurückführen. Nach Ablauf der Blochwandverschiebungen liegt die Magnetisierung in Richtung der der Stabachse am nächsten gelegenen leichten Magnetisierungsrichtung, so daß bei Erhöhung der Feldstärke die Magnetisierung aus diesen Vorzugslagen herausgedreht werden muß. AKULOV findet:

$$b' = 8K_4^2/105 I_s^2. \quad (1.21)$$

Dabei bedeutet K_4 die magnetische Anisotropiekonstante. Der Einfluß innerer Spannungen auf das Einmündungsgesetz wurde von R. BECKER und H. POLLEY⁸ untersucht. Sie finden folgenden Beitrag zur Konstanten b' des Einmündungsgesetzes:

$$b'' = \frac{3}{5} \lambda_s^2 \overline{\sigma_i^2} / I_s^2, \quad (1.22)$$

wobei λ_s die Sättigungsmagnetostriktion und $\overline{\sigma_i^2}$ das mittlere Eigenspannungsquadrat bedeutet, das mit der Verformung stark zunimmt.

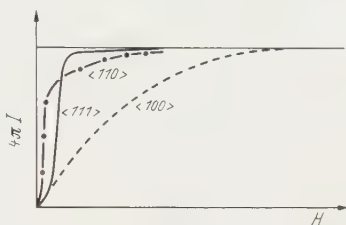


Fig. 1. Magnetisierungskurven bei Ni in verschiedenen kristallographischen Richtungen

¹ WEISS, P.: J. Phys. **9**, 373 (1910).

² WEISS, P., u. R. FORRER: Ann. de Phys. **12**, 279 (1929).

³ POLLEY, H.: Ann. Physik **36**, 625 (1939).

⁴ KNELLER, E.: Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus, herausgeg. von W. KÖSTER. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

⁵ DIETRICH, H.: Stuttgarter Diss. 1956.

⁶ GANS, R.: Ann. Physik **15**, 28 (1932).

⁷ AKULOV, N. S.: Z. Physik **69**, 822 (1931).

⁸ BECKER, R., u. H. POLLEY: Ann. Physik **37**, 534 (1940).

Die Konstante χ_0 wird auf die Temperaturbewegung der Elektronen zurückgeführt. HOLSTEIN und PRIMAKOFF⁹ haben unter Zugrundelegung der Spinwellentheorie χ_0 berechnet. Als wesentlicher Unterschied gegenüber der von POLLEY angenommenen H -Unabhängigkeit von χ ergab sich bei HOLSTEIN und PRIMAKOFF für die paramagnetische Suszeptibilität:

$$\chi_0 \sim H^{-\frac{1}{2}}.$$

Demnach ist die feldstärkeunabhängige Konstante χ_0 in (1.12) mit der Theorie nicht vereinbar. Da die experimentellen Messungen mit $\chi_0 = \text{const}$ ausgewertet wurden, ist es fraglich, ob die Konstanten a' und b in Gesetz (1.12) überhaupt zur Diskussion der physikalischen Eigenschaften herangezogen werden dürfen. Wie unsicher die H -Analyse des Einmündungsgesetzes ist, zeigt die Arbeit von M. H. DANAN¹⁰, der die Messungen von POLLEY mit einem Einmündungsgesetz von der Form

$$I = I_s(1 - b'/H^2) + \alpha H^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

deuten konnte. Zur Deutung des a'/H -Gliedes wurde von L. NÉEL¹¹ der Einfluß innerer Streufelder auf die Magnetisierungskurve untersucht. Die inneren Streufelder wurden von L. NÉEL der Wirkung unmagnetischer Einschlüsse zugeschrieben, wobei unter unmagnetischen Einschlüssen im weiteren Sinne auch Leerstellen verstanden werden können. Als wesentliches Ergebnis ergab sich bei L. NÉEL, daß derartige unmagnetische Einschlüsse näherungsweise ein Potenzgesetz von der Form a'/H zur Folge haben. Eine experimentelle Nachprüfung dieser Vorstellungen ist über die Temperaturabhängigkeit des Einmündungsgesetzes möglich. Ein Teil dieser Arbeit wird sich mit der Temperaturabhängigkeit des von der plastischen Verformung abhängigen χ -Anteils befassen. Dabei erscheint es nach den obigen Ausführungen notwendig, ein von der H -Abhängigkeit des Einmündungsgesetzes freies Auswertungsverfahren zu entwickeln.

Ein weiterer Ansatz zur Deutung des a'/H -Gliedes wurde von W. F. BROWN^{12,13} gegeben. Er untersuchte in zwei grundlegenden Arbeiten den Einfluß der Austauschenergie bei stark schwankenden Spannungsfeldern auf das Einmündungsgesetz. Im quantenmechanischen Modell bewirkt die Austauschenergie eine Parallelstellung der Elektronenspins. Die Austauschenergie wirkt demnach dem Auftreten veränderlicher Magnetisierungsrichtungen entgegen. Beim Vorhandensein stark variabler Spannungsfelder, wie sie durch Versetzungen gegeben

⁹ HOLSTEIN, T., u. H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **58**, 1098 (1940 II).

¹⁰ DANAN, M. H.: C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1182 (1958).

¹¹ NÉEL, L.: J. Phys. Radium **9**, 185, 193 (1949).

¹² BROWN, W. F.: Phys. Rev. **58**, 736 (1940 II).

¹³ BROWN, W. F.: Phys. Rev. **60**, 132 (1941 I).

sind, treten auf Grund der magnetoelastischen Kopplung auch veränderliche Magnetisierungsrichtungen auf. Deshalb erscheint eine Berücksichtigung der Austauschenergie als unerlässlich. Die Austauschenergie zweier Elektronen, deren Spins den Winkel Φ miteinander bilden, lautet:

$$F_C = -\frac{1}{2} I_0 \cos \Phi; \quad I_0 = k \cdot \Theta_c$$

(k = Boltzmann-Konstante; Θ_c = Curie-Temperatur).

Den Verlauf der Magnetisierungsrichtung um eine punktförmige Spannungsquelle mit und ohne Berücksichtigung der Austauschenergie ist in Fig. 2 veranschaulicht. Die Strecke l_0 , bei der die Auslenkung auf das e -fache abgefallen ist, ist eine charakteristische Konstante und berechnet sich folgendermaßen:

$$\left. \begin{aligned} l_0 &= \eta^{-\frac{1}{2}} = (C/HI_s)^{\frac{1}{2}}; \\ C &= k\Theta_c/a_0. \end{aligned} \right\} \quad (1.24)$$

Dabei bedeutet a_0 die Gitterkonstante. Fig. 2 ist zu entnehmen, daß unter dem Einfluß der Austauschenergie die von der Spannungsquelle herrührende Störung weit in die Umgebung der Störstelle getragen wird. Somit ist zu vermuten, daß

Versetzungen, die sich näher kommen als die kritische Länge l_0 , einen besonders starken Einfluß auf das Einmündungsgesetz ausüben.

Unter Berücksichtigung der Austauschenergie konnte BROWN zeigen, daß Versetzungsdipole ein Einmündungsgesetz von der Form $I = I_s(1 - a'/H)$ liefern.

Die quantitative Auswertung ergab jedoch für die Abstände zwischen positiven und negativen Versetzungen 100 \AA und eine Dichte von 10^{11} cm^{-2} . Dies sind aber Zahlenwerte, die mit den heutigen Vorstellungen über die Versetzungsanordnung in plastisch deformierten Einkristallen nicht vereinbar sind. So haben die Arbeiten von A. SEEGER u. Mitarb.¹⁴ gezeigt, daß mit Versetzungsgruppen, die aus Versetzungen gleichen Vorzeichens bestehen, zu rechnen ist. Die von H. DIETRICH⁵ gefundene starke Abhängigkeit des Einmündungsgesetzes von der plastischen Verformung dürfte in erster Linie auf die oben erwähnten Versetzungsgruppen zurückzuführen sein. Eine Entscheidung, ob die gemessenen Effekte von inneren Streufeldern oder magnetoelastischer Kopplung herrühren, ist erst durch eine Untersuchung der *Temperaturabhängigkeit* möglich, die im Falle einer magnetoelastischen Kopplung

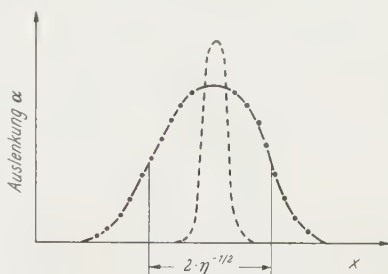


Fig. 2. Qualitativer Verlauf der Magnetisierungsrichtung in der Nähe einer Spannungsquelle. --- Ohne Berücksichtigung der Austauschenergie. - · - · - Bei Berücksichtigung der Austauschenergie

¹⁴ SEEGER, A., J. DIEHL, S. MADER u. H. REBSTOCK: Phil. Mag. 2, 323 (1957).

im wesentlichen von derjenigen der magnetostriktiven Konstanten herührt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die *Verformungsabhängigkeit* von χ sowohl qualitativ als auch quantitativ zu verstehen. Hierbei erweist es sich als notwendig, über BROWN hinausgehend, die von der magnetoelastischen Kopplung herrührende Streufeldenergie zu berücksichtigen. Um genaue quantitative Aussagen machen zu können, wurde die Versetzungsdichte mit Hilfe von Gleitlinienbildern bestimmt. Als Hauptergebnis dieser Arbeit ergibt sich, daß die magnetischen Erscheinungen bei Nickel und Nickel-Kobalt-Legierungen mit dem von A. SEEGER¹⁵ entwickelten Verfestigungsmodell in Einklang sind und quantitativ ohne Einführung von anzupassenden Parametern gedeutet werden können.

2. Experimentelle Grundlagen

*2.1. Herstellung der Einkristalle*¹⁶. Das Rohmaterial wurde aus Nickel-Carbonylpulver, dessen Verunreinigungsgrad 0,3% betrug, hergestellt. Zur Gewinnung der Ni-Co-Legierung wurde eine Mischung von Nickel- und Kobalt-Carbonylpulver aufgeschmolzen. Die Einkristalle waren 10 bis 11 cm lang und hatten einen Durchmesser von 4 mm. Sie wurden bei einem Vakuum von $4 \cdot 10^{-4}$ Torr nach dem Bridgmanschen Verfahren aus der Schmelze gezüchtet. Die gewünschte Orientierung wurde jeweils durch Impfung erhalten. Um Einkristalle mit möglichst gleichwertiger Vorbehandlung zu erhalten, wurden diese grundsätzlich 2 Std bei 1000° C im Vakuum geglüht.

2.2. Magnetische Messungen. Die an einer Polanyischen Zugapparatur verformten Einkristalle wurden mit der gleichen Apparatur, die von E. KNELLER⁴ und H. DIETRICH⁵ benutzt wurde, magnetisch untersucht. Auf die experimentelle Methode zur Messung der differentiellen Suszeptibilität soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens ist bei E. KNELLER⁴ zu finden. Da im Vergleich zur Meßspule sehr lange Einkristalle verwendet wurden, war die infolge Polwanderung und Entmagnetisierung anzubringende Korrektur sehr gering. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von χ wurden die Einkristalle mit Hilfe eines in flüssiger Luft abgekühlten Luftstromes auf tiefere Temperaturen gebracht. Hierbei ließen sich Temperaturen bis zu -150°C erreichen. Die Kühleinrichtung bildet einen geschlossenen Strömungskreis. Die Messungen wurden bei thermischem Gleichgewicht zwischen Probe und Meßspule vorgenommen.

3. Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der differentiellen Suszeptibilität bei Ni- und NiCo-Einkristallen

Bei Ni beginnt das Einmündungsgesetz nach großen Verformungen erst bei 1500 Oe. Dies ist auf die große Kristallenergie zurückzuführen.

¹⁵ SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. VII/2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

¹⁶ MEISSNER, J.: Z. Metallkde. (im Druck).

Mit fallender Temperatur verschiebt sich der Beginn des Einmündungsgesetzes infolge der stark anwachsenden Kristallenergie nach immer höheren Feldstärken. Da die maximal erreichbare Feldstärke 2500 Oe betrug, konnte bei Ni nur ein kleiner Feldbereich untersucht werden. Deshalb wurde eine NiCo-Legierung mit 20% Kobaltgehalt hergestellt. Bei dieser Zusammensetzung verschwindet nach Messungen von McKEEHAN¹⁷ die Kristallenergie bei Raumtemperatur. Die geringe Kristallenergie hat zur Folge, daß das Einmündungsgesetz bei dieser Legierung auch bei großen Verformungen und tiefsten Temperaturen schon bei 700 Oe beginnt. Die Verwendung von zwei Stoffen verschiedener Zusammensetzung erlaubt ferner eine weitergehende Überprüfung der Theorie. Ziel der Messungen war, festzustellen, ob die Zunahme von χ mit der plastischen Verformung auf einen oder mehrere der folgenden Einflüsse zurückgeführt werden kann:

1. Kristallenergie. 2a. Entmagnetisierende Hohlräume (Leerstellen, Entmagnetisierung des Versetzungskerns). 2b. Magnetostriktive Streufelder. 3. Magnetoelastische Kopplung (Innere Spannungen).

Unter einem magnetostriktiven Streufeld soll in dieser Arbeit das durch die inhomogene Magnetisierung infolge magnetostriktiver Kopplung hervorgerufene Streufeld verstanden werden. Dieses Streufeld tritt bei allen Gitterfehlern, die ein inhomogenes Spannungsfeld besitzen, auf. Demnach sind die von spannungswirksamen Gitterfehlern herrührenden Streufelder ihrer Entstehung nach qualitativ von denen unmagnetischer Hohlräume verschieden. Während die letzteren in einfacher Weise von der Größe des Hohlraumes abhängen, erstreckt sich das magnetostriktive Streufeld über das gesamte inhomogene Spannungsfeld. Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen Leerstellen und Zwischengitteratomen. Die Leerstellen liefert einen Beitrag zu 2a und das Zwischengitteratom zu 2b und 3. Ferner sind Kopplungen zwischen den unter 1., 2. und 3. beschriebenen Effekten möglich.

Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit, wie sie bisher von verschiedenen Autoren^{3,4} an polykristallinem Material durchgeführt wurde, spielte die Feldstärkeabhängigkeit eine entscheidende Rolle. Da die Messungen von χ höchstens eine Genauigkeit von 1% erreichten, ist es praktisch unmöglich, die Temperaturanalyse über die H -Abhängigkeit durchzuführen. Die von POLLEY eingeführte Methode, die Größe $\chi \cdot H^3$ gegen H aufzutragen und durch Subtraktion von $\chi_0 \cdot H^3$ eine Gerade zu erzeugen, ist nicht zulässig, weil die linear von der Temperatur abhängige paramagnetische Suszeptibilität nach HOLSTEIN und PRIMAKOFF⁹ ein Glied von der Form $\alpha \cdot H^{\frac{5}{2}}$ ergeben würde. Außerdem zeigt die Theorie (vgl. §5), daß die von Stufenversetzungen herrührenden magnetostriktiven Streufelder ein Einmündungsgesetz mit halben Potenzen in H er-

¹⁷ McKEEHAN, W.: Phys. Rev. **51**, 136 (1937).

geben. Die Analyse nach POLLEY besitzt somit rein empirischen Charakter und bringt eine Verfälschung der gesamten Meßergebnisse mit sich. Zur objektiven Temperaturanalyse wurde nach einer Methode gesucht, die unabhängig von der H -Abhängigkeit des Einmündungsgesetzes ist. Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, die in Frage kommenden Kristalleigenschaften in strukturempfindliche und strukturunempfindliche Eigenschaften einzuteilen. So können Kristallanisotropie und paramagnetische Suszeptibilität als strukturunempfindlich angesehen werden,

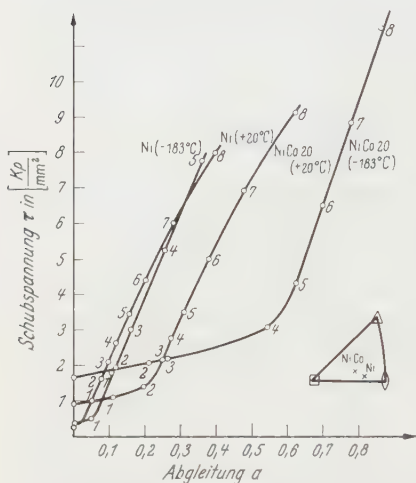
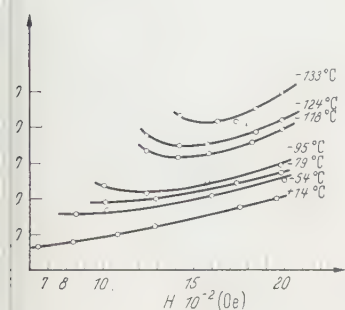


Fig. 3. Die Verfestigungskurven der magnetisch untersuchten Einkristalle. Die arabischen Ziffern kennzeichnen das Ende einer Verformungsstufe

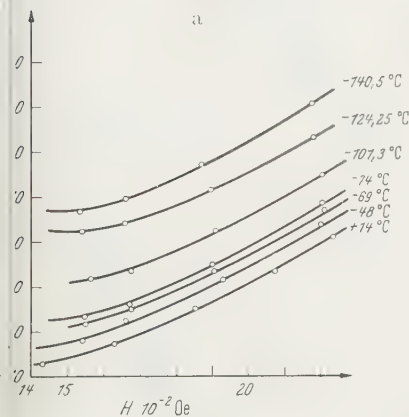
während sämtliche mit Gitterfehlern zusammenhängenden Temperatureffekte strukturempfindlich sind. Da demnach die Effekte der Kristallenergie und der paramagnetischen Suszeptibilität als von der plastischen Verformung unabhängig vorauszusetzen sind, liegt es nahe, zur Auswertung der Meßergebnisse eine differentielle Methode anzuwenden. In den Fig. 4a—4f ist die Temperaturabhängigkeit der Größe $\chi \cdot H^3$ zweier gleichorientierter Ni-Einkristalle für verschiedene Verformungsstufen dargestellt. Die Verformungstemperatur betrug $+20^\circ\text{C}$ und -183°C . Die Fig. 5a—5d zeigen weiter die Temperaturabhängigkeit eines bei

Raumtemperatur verformten NiCo 20-Einkristalls. Ein Vergleich der Messungen an reinem Nickel mit den an der Legierung gemachten zeigt den qualitativen und quantitativen Unterschied zwischen den beiden Stoffen. Die mit fallender Temperatur bei Nickel stark anwachsende Kristallenergie hat die Zunahme von $\chi \cdot H^3$ zur Folge. Dieser Effekt tritt bei NiCo 20 nicht auf, weil offenbar auch bei tiefen Temperaturen die Kristallenergie sehr klein bleibt. Deshalb ist die Temperaturabhängigkeit bei NiCo 20 hauptsächlich durch die paramagnetische Suszeptibilität und die Magnetostriktion bestimmt. Sie ist bei nicht sehr großen Verformungen gerade umgekehrt wie bei Ni. Aus den Bildern ist ferner die Verschiebung des Einmündungsgesetzes nach höheren Feldern mit fallender Temperatur zu entnehmen. Bei NiCo ist infolge der fehlenden Kristallenergie keine derartige Verschiebung zu beobachten. Interessant ist ein Vergleich zwischen der 0-ten und 8-ten Verformungsstufe bei NiCo 20 (Fig. 5a und 5d). Im unverformten Einkristall ist die Temperaturabhängigkeit praktisch allein durch die paramagnetische

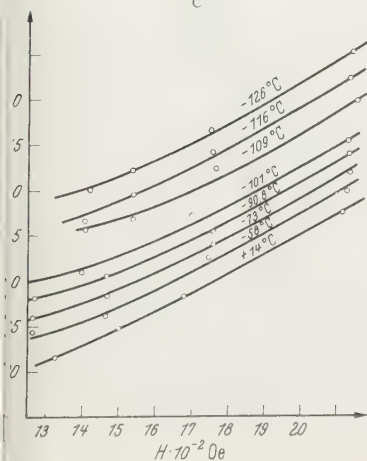
Fig. 4. a—c Die Temperaturabhängigkeit der Größe $\chi \cdot H^3$ des bei 20° C verformten Ni-Einkristalls für die Verformungsstufen 1,4 und 6. d—f Die Temperaturabhängigkeit der Größe $\chi \cdot H^3$ des bei -183° C verformten Einkristalls für die Verformungsstufen 1, 2 und 3



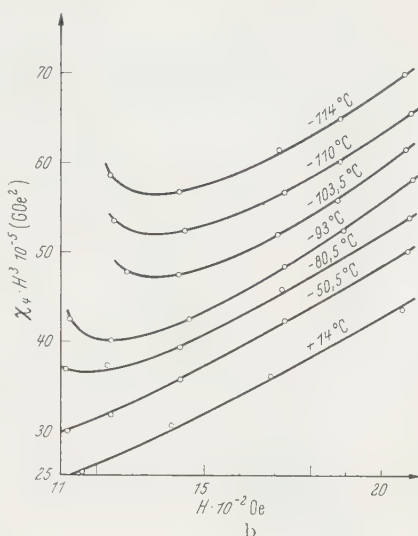
a



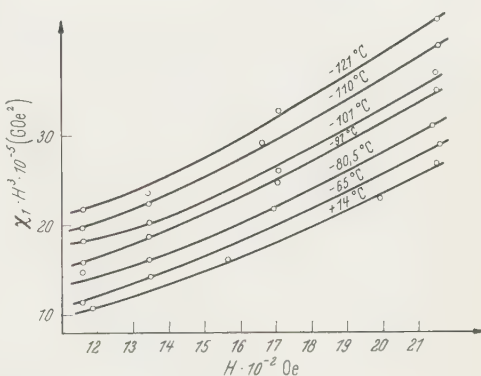
b



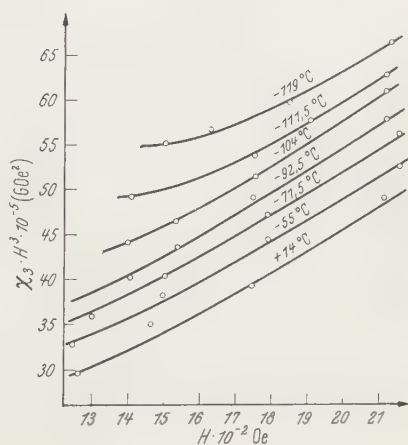
c



d



e



f

Suszeptibilität gegeben, was sich in einem Kleinerwerden der Größe $\chi \cdot H^3$ mit fallender Temperatur bemerkbar macht. Mit zunehmender plastischer Verformung spielt die magnetoelastische Kopplung eine

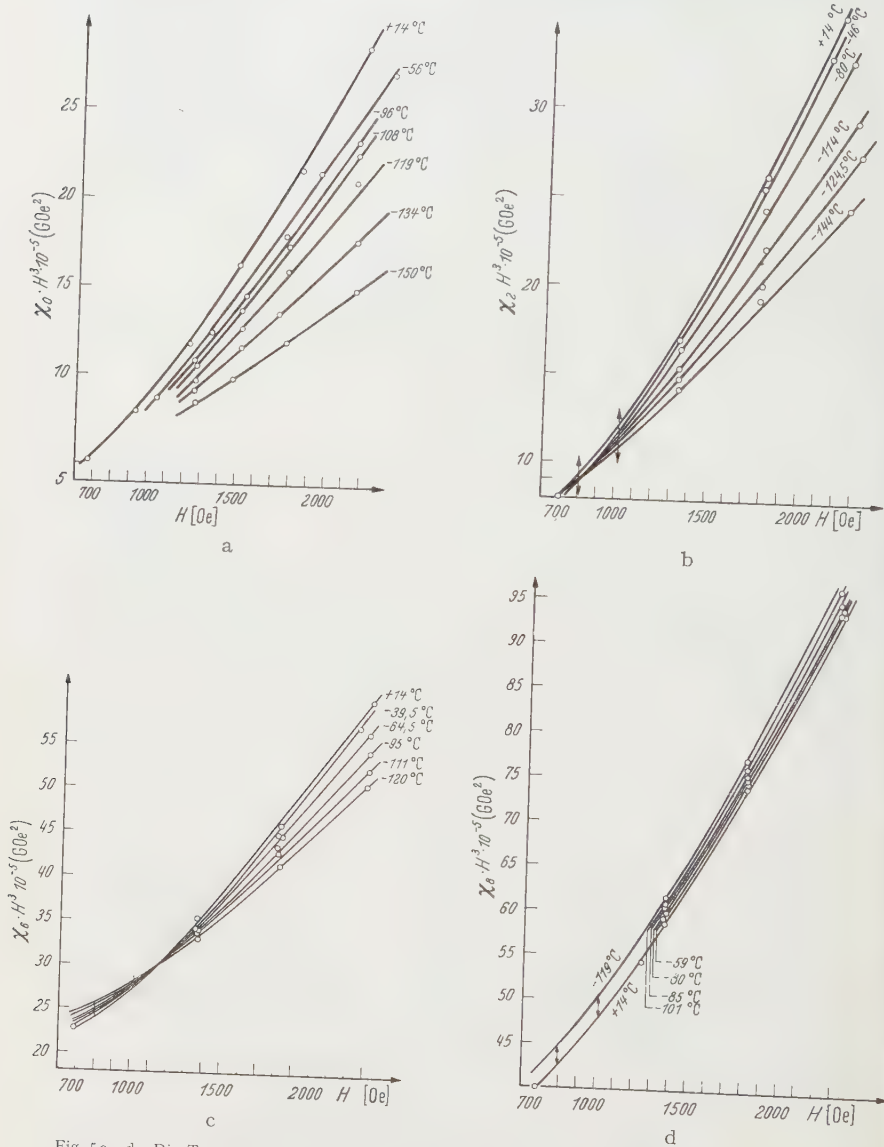


Fig. 5 a-d. Die Temperaturabhängigkeit der Größe $\chi \cdot H^3$ des bei 20°C verformten NiCo 20-Einkristalls für die Verformungsstufen 0, 2, 6 und 8. Aus den Bildern ist zu entnehmen wie die bei der Verformungsstufe 0 vorherrschende Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität allmählich durch die der Magnetostraktion kompensiert wird

immer größere Rolle, so daß die Temperaturabhängigkeit von $\chi_0 \cdot H^3$ allmählich durch die der Magnetostriktion kompensiert wird (Fig. 5d). Durch Bildung des Ausdrucks $(\chi_M(T) - \chi_1(14^\circ \text{C})) H^3 \Big|_{\substack{\tau = \text{const} \\ H = \text{const}}}$ bei Nickel und $(\chi_M(T) - \chi_2(14^\circ \text{C})) H^3 \Big|_{\substack{\tau = \text{const} \\ H = \text{const}}}$ bei NiCo 20 werden die bei 14°C von K_4 und χ_0 herrührenden Beiträge eliminiert. Die Indices M und $1, 2$ bedeuten die in Fig. 3 mit arabischen Ziffern bezeichneten Verformungsstufen. Die Fig. 6a—6c zeigen die Ergebnisse des soeben beschriebenen Verfahrens für verschiedene Einkristalle und Verformungsstufen. In dieser Darstellung ist besonders bei NiCo 20 der stetig mit der plasti-

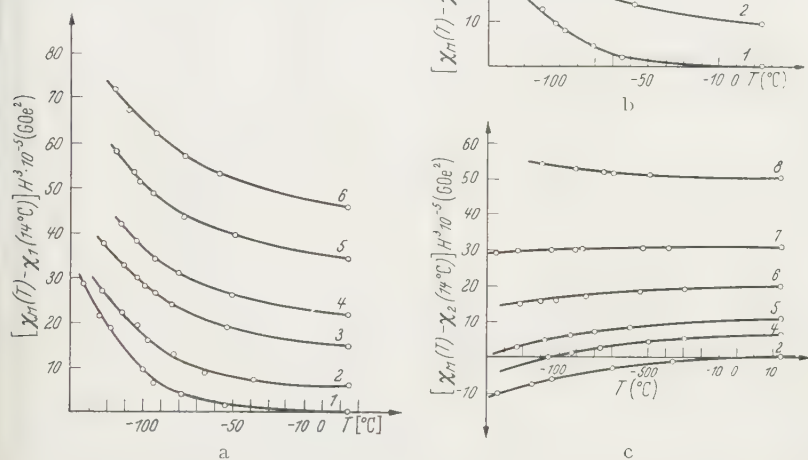


Fig. 6a—c. Die Temperaturabhängigkeit der Größe $(\chi_M(T) - \chi_N(14^\circ \text{C})) H^3$ für verschiedene Verformungsstufen. a Nickel, Verformungstemperatur 20°C . b Nickel, Verformungstemperatur -183°C . c NiCo 20 Verformungstemperatur 20°C

schen Verformung zunehmende Einfluß der Magnetostriktion daran zu erkennen, daß die Kurven mit zunehmender Verformung zu negativer Krümmung übergehen, also die Temperaturabhängigkeit von χ_0 zunehmend durch die der Magnetostriktion ersetzt wird.

Die weitere Analyse geht nun so vor sich, daß aus den experimentell bestimmten Kurven $(\chi_M(T) - \chi_1(14^\circ \text{C})) H^3 \Big|_{H = \text{const}}$ bei Nickel und $(\chi_M(T) - \chi_2(14^\circ \text{C})) H^3 \Big|_{H = \text{const}}$ bei NiCo 20 für zwei bestimmte Verformungsstufen M und N die Größen $(\chi_M(T) - \chi_N(T)) H^3 \Big|_{H = \text{const}}$ gebildet werden. Um die einzelnen Differenzen besser vergleichen zu können, wurden folgende Quotienten berechnet:

$$Q_{MN} = \frac{\chi_M(T) - \chi_N(T)}{\chi_M(14^\circ \text{C}) - \chi_N(14^\circ \text{C})} \Big|_{H = \text{const}}$$

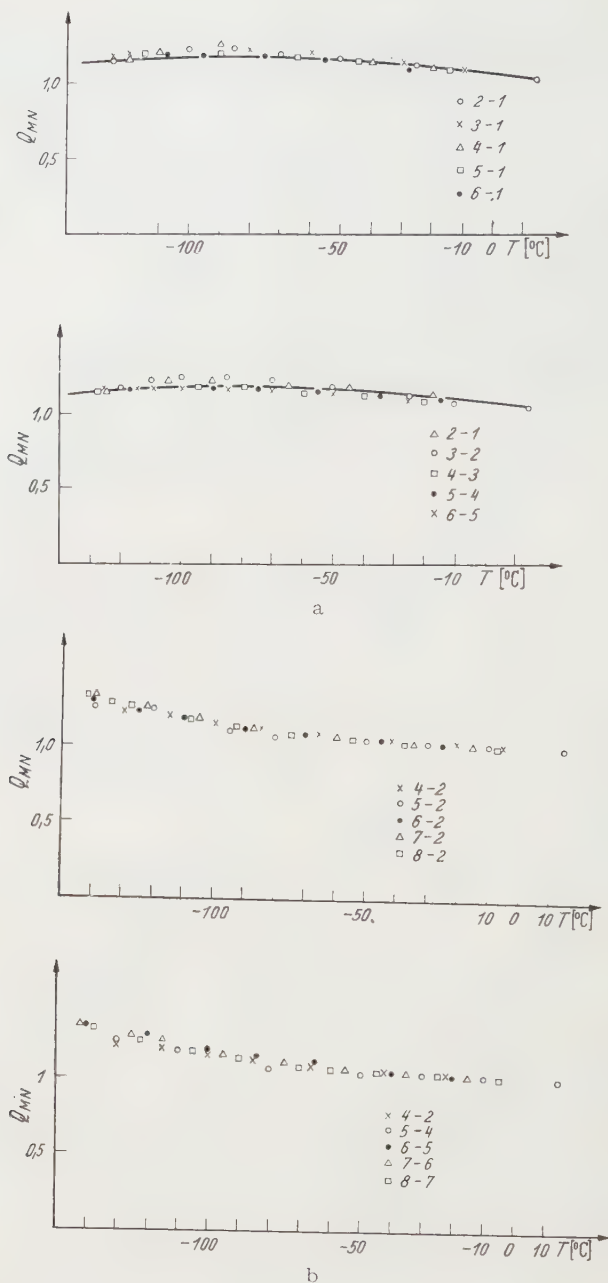


Fig. 7 a u. b. a $Q_{MN}(T)$ eines Ni-Einkristalls, Verformungstemperatur 20°C . b $Q_{MN}(T)$ eines NiCo 20-Einkristalls, Verformungstemperatur 20°C . — in a bedeutet die theoretisch nach (6.23) berechnete T -Abhängigkeit

In den Fig. 7a—7c sind die Ergebnisse dieses Verfahrens dargestellt. Eine theoretische Deutung der Versuchsergebnisse wird am Schluß dieser Arbeit gegeben. An dieser Stelle soll nur festgehalten werden, daß sich bei Nickel und NiCo 20 für sämtliche Quotienten Q_{MN} derselbe Kurvenverlauf ergibt, wobei Nickel für Temperaturen unterhalb -100°C einen Abfall zeigt, während NiCo 20 auch bei tiefsten Temperaturen eine stetige Zunahme aufweist. Da, wie man aus Fig. 7a—c sieht, der Quotient Q_{MN} sich als unabhängig von den betrachteten Verformungsstufen M und N ergibt, kann folgender Schluß gezogen werden: Es besteht keine Kopplung zwischen Kristallenergie und magnetoelastischer Energie, denn das Kopplungsglied wäre prop. $\sigma_i \cdot K_4$ und deshalb stark temperatur- und verformungsabhängig. Die dem Auswerteverfahren

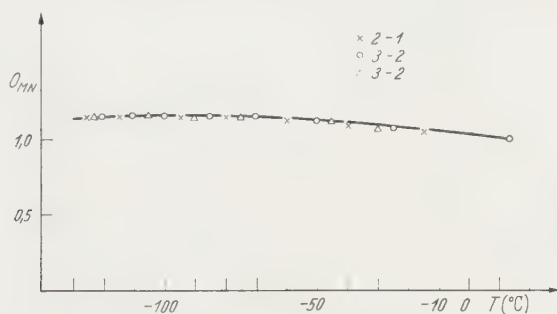


Fig. 7 c. $Q_{MN}(T)$ eines Ni-Einkristalls, Verformungstemperatur -183°C . — in c bedeutet die theoretisch nach (6.23) berechnete T -Abhängigkeit

zugrunde gelegte Annahme, daß sich die von der Kristallenergie, der Magnetostraktion und der paramagnetischen Suszeptibilität herrührenden χ -Anteile addieren, ist somit gerechtfertigt.

4. Die Änderung der differentiellen Suszeptibilität mit der plastischen Verformung

4.1. *Die experimentellen Ergebnisse und ihre Auswertung.* Der von R. KAUFMANN^{18,19}, O. BUHL²⁰, E. KNELLER¹⁴, H. DIETRICH⁵ und T. HUZIMURA²¹ festgestellte enge Zusammenhang zwischen plastischer Verformung und χ im Einmündungsgebiet wurde bei Nickel- und NiCo 20-Einkristallen untersucht. Ebenso wie bei der Temperaturanalyse wurde die τ -Analyse nicht nach der alten Polleyschen Methode vorgenommen, sondern wiederum eine von der H -Abhängigkeit weitgehend freie Methode verwendet. Die von früheren Autoren vorgenommenen Analysen wurden

¹⁸ KAUFMANN, R.: Phys. Rev. **57**, 1084 (1940).

¹⁹ KAUFMANN, R.: Phys. Rev. **55**, 1142 (1939).

²⁰ BUHL, O.: Z. Physik **126**, 84 (1949).

²¹ HUZIMURA, T.H.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. A **8**, 73 (1956).

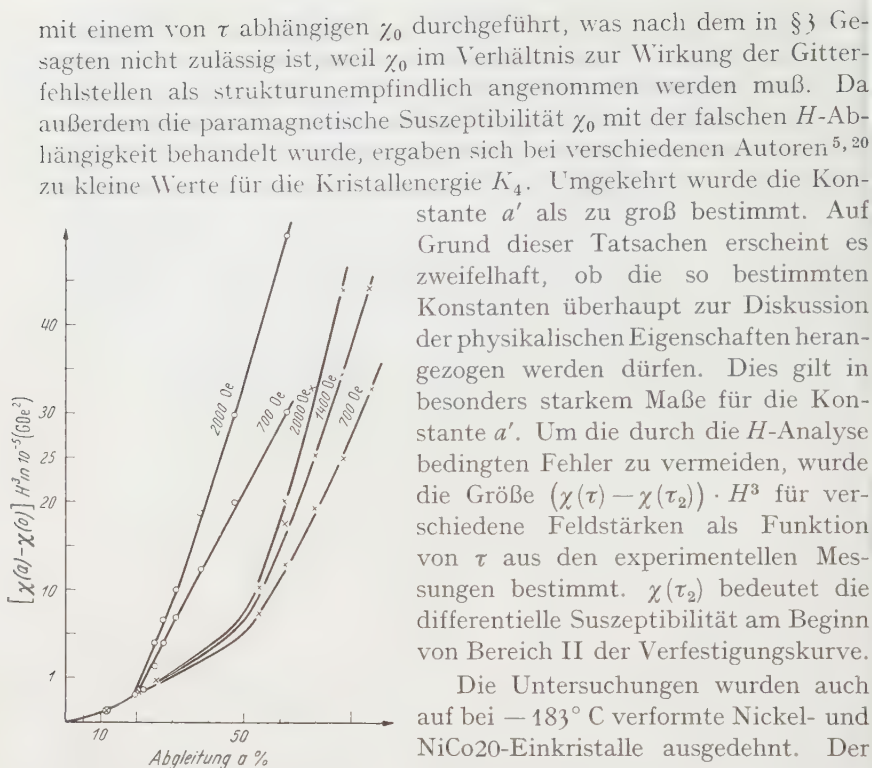


Fig. 8. $(\chi(a) - \chi(0)) H^3 \cdot 10^{-5}$ G Oe² bei NiCo-20-Einkristallen. Man erkennt deutlich die starke Zunahme der differentiellen Suszeptibilität beim Übergang vom Bereich I in den Bereich II der Verfestigungskurve. ○ Verformungstemperatur 20° C, × Verformungstemperatur -183° C

erlaubt der auch bei -183° C nur 7% lange Bereich I keine genaue Untersuchung. Der hier auftretende $\Delta\chi(\tau)$ -Effekt ist zu klein, um genaue Aussagen über die τ -Abhängigkeit von χ zu machen. Das verschieden starke Anwachsen von χ mit zunehmender Ableitung in den Bereichen I und II der Verfestigungskurve ist im Falle von NiCo 20 aus Fig. 8 zu entnehmen. Dies hängt eng mit den theoretischen Vorstellungen über die Verfestigungskurve zusammen. Im Bereich I sind die Laufwege der Versetzungen höchstens in einer Richtung in der Gleitebene durch Lomer-Cottrell-Versetzungen beschränkt. Der Bereich II der Verfestigungskurve ist durch eine zunehmende Bildung von Lomer-Cottrell-Versetzungen, die den Laufweg der Versetzungsringe nach beiden Seiten innerhalb der Gleitebene blockieren, gekennzeichnet. Die zunehmende Aufstauung der Versetzungen gegen Lomer-Cottrell-Versetzungen im

mit einem von τ abhängigen χ_0 durchgeführt, was nach dem in §3 Gesagten nicht zulässig ist, weil χ_0 im Verhältnis zur Wirkung der Gitterfehlstellen als struktureunempfindlich angenommen werden muß. Da außerdem die paramagnetische Suszeptibilität χ_0 mit der falschen H -Abhängigkeit behandelt wurde, ergaben sich bei verschiedenen Autoren^{5,20} zu kleine Werte für die Kristallenergie K_4 . Umgekehrt wurde die Konstante a' als zu groß bestimmt. Auf Grund dieser Tatsachen erscheint es zweifelhaft, ob die so bestimmten Konstanten überhaupt zur Diskussion der physikalischen Eigenschaften herangezogen werden dürfen. Dies gilt in besonders starkem Maße für die Konstante a' . Um die durch die H -Analyse bedingten Fehler zu vermeiden, wurde die Größe $(\chi(\tau) - \chi(\tau_2)) \cdot H^3$ für verschiedene Feldstärken als Funktion von τ aus den experimentellen Messungen bestimmt. $\chi(\tau_2)$ bedeutet die differentielle Suszeptibilität am Beginn von Bereich II der Verfestigungskurve.

Die Untersuchungen wurden auch auf bei -183° C verformte Nickel- und NiCo20-Einkristalle ausgedehnt. Der lang ausgedehnte Bereich I der Verfestigungskurve bei NiCo 20 ermöglicht hier eine magnetische Untersuchung. Insbesondere ist ein Vergleich zwischen dem bei 20° C und dem bei -183° C verformten Einkristall möglich. Bei Nickel

Bereich II ist für die Zunahme der Steigungen der $\chi(a)$ -Kurven (Fig. 8) bei großen Ableitungen verantwortlich. Hierbei ist es von ausschlaggebender Bedeutung, daß die Abstände zwischen den Versetzungen von der Größenordnung der in §1 definierten kritischen Länge l_0 sind.

Die Fig. 9a, 9b und 10a, 10b zeigen die $\chi_N \cdot H^3$ -Kurven der vier untersuchten Einkristalle bei Raumtemperatur. Aus diesen Messungen wurden die Größen $(\chi(\tau) - \chi(\tau_2)) \cdot H^3$ für verschiedene Feldstärken ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 11–13 dargestellt.

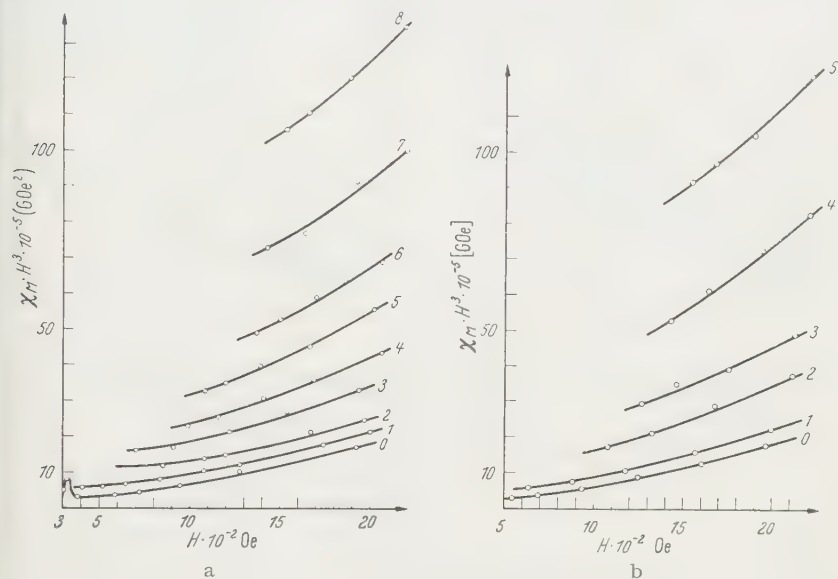


Fig. 9 a u. b. a $\chi \cdot H^3$ eines bei 20° C verformten Ni-Einkristalls für die Verformungsstufen 0 bis 8. b $\chi \cdot H^3$ eines bei -183° C verformten Ni-Einkristalls für die Verformungsstufen 0 bis 5

Den in Fig. 11–13 dargestellten Meßergebnissen ist folgendes zu entnehmen: Der bei Raumtemperatur verformte Ni-Einkristall besitzt dieselbe $\chi(\tau)$ -Kurve wie der bei -183° C verformte Ni-Einkristall. Dasselbe gilt auch annähernd für die beiden NiCo 20-Einkristalle. Dies zeigt deutlich, daß zwischen Bereich II und III in magnetischer Hinsicht keine Unterschiede bestehen. Der bei Raumtemperatur verformte Ni-Einkristall besitzt gegenüber dem bei -183° C verformten nur einen sehr kleinen Bereich II. Ein entsprechender Unterschied in den magnetischen Effekten müßte meßbar sein. Das gleiche Verhalten in den Bereichen II und III zeigt deutlich, daß nicht die Ableitung, sondern die angelegte Schubspannung die geeignete Koordinate zur Darstellung von χ ist. Eine Zuordnung der gemessenen Effekte zu den vorhandenen Versetzungen und ihrer gegenseitigen Anordnung ist zunächst rein experimentell durch die größere Steigung der $\chi(a)$ -Kurve im Bereich II bedingt.

Ob die Steigung allein auf die Zunahme der Versetzungsdichte zurückzuführen ist, oder ob auch die Versetzungsanordnung eine Rolle spielt, kann

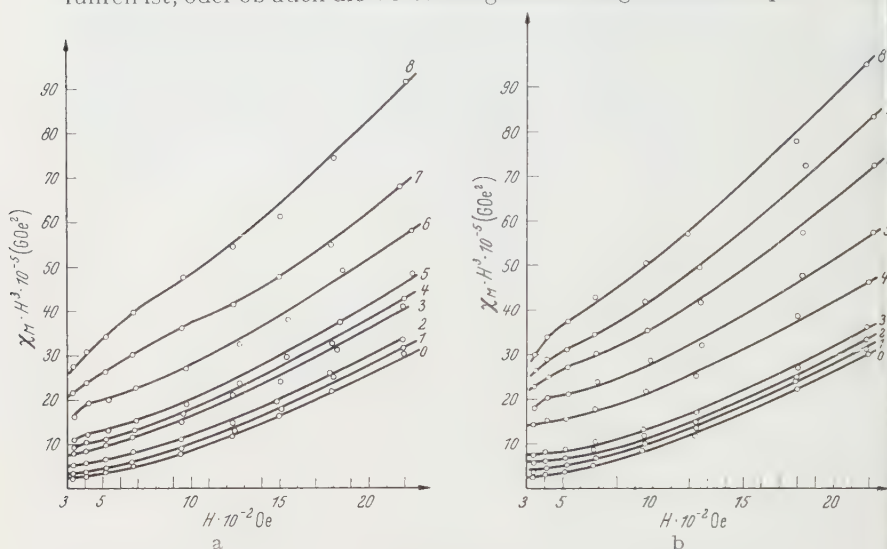


Fig. 10 a u. b. $\chi \cdot H^3$ eines bei 20°C verformten NiCo 20-Einkristalls für die Verformungsstufen 0 bis 8. b $\chi \cdot H^3$ eines bei -183°C verformten NiCo 20-Einkristalls für die Verformungsstufen 0 bis 8

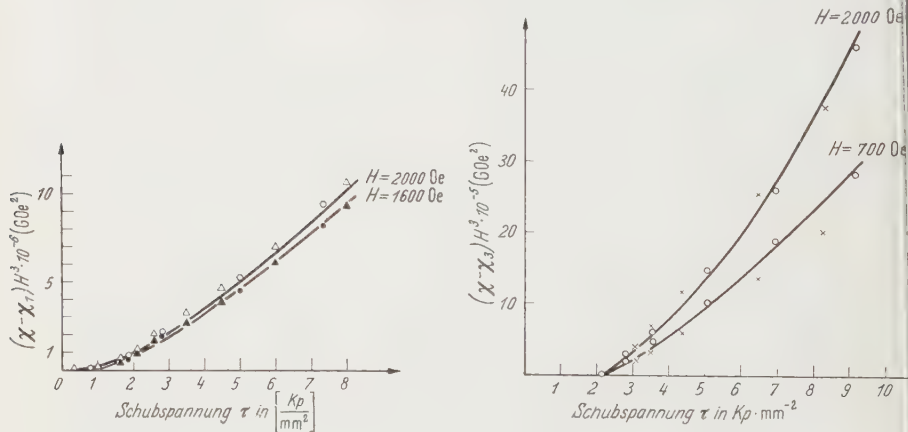


Fig. 11

Fig. 12

Fig. 11. $(\chi - \chi_1)H^3$ als Funktion von τ im Bereich II der Verfestigungskurve für die untersuchten Ni-Einkristalle. Die angegebenen Meßpunkte beziehen sich auf folgende Parameter: \blacktriangle Verformungstemperatur 20°C, $H = 1600$ (Oe). \triangle Verformungstemperatur 20°C, $H = 2000$ (Oe). \bullet Verformungstemperatur -183°C, $H = 1600$ (Oe). \circ Verformungstemperatur -183°C, $H = 2000$ (Oe). — Theoretisch nach (6.32) berechnete τ -Abhängigkeit

Fig. 12. $(\chi - \chi_2)H^3$ als Funktion von τ im Bereich II der Verfestigungskurve bei den NiCo 20-Einkristallen. \circ Verformungstemperatur 20°C. \times Verformungstemperatur -183°C. — Theoretisch nach (6.32) berechnete τ -Abhängigkeit

sofort aus dem qualitativen Verlauf der $\chi(\tau)$ -Kurve entschieden werden. Wenn die Versetzungsanordnung keine Rolle spielt, so ist der

verformungsabhängige χ -Anteil sicher prop. $N'_0 \cdot L$, wobei N'_0 die Zahl der Versetzungen pro cm^3 und L die Länge der Versetzungslinien ist. Dies gilt unabhängig davon, ob die Zunahme von χ mit der plastischen Verformung auf entmagnetisierten Hohlräumen oder auf magnetoelastischer Kopplung beruht. In der von A. SEEGER gegebenen Theorie für den Bereich II ist diese Größe prop. τ^2 . Die experimentell gemessenen $\chi(\tau)$ -Kurven zeigen jedoch einen Verlauf, der einer Potenz zwischen τ und τ^2 entspricht. Daraus wird der Schluß gezogen, daß eine genaue Theorie der gegenseitigen Anordnung der Versetzungen Rechnung tragen muß.

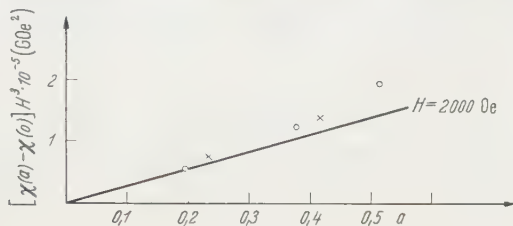


Fig. 13. $(\chi(a) - \chi(0)) \cdot H^2$ im Bereich I der Verfestigungskurve bei NiCo 20-Einkristallen. \times Verformungstemperatur 20°C . \circ Verformungstemperatur -183°C . — Theoretisch nach (6.11) berechnete a -Abhängigkeit

4.2. Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gleitlinien. Die von S. MADER²² benutzte Methode zur Untersuchung der Gleitlinien verformter Einkristalle erwies sich als brauchbar zur Bestimmung der Versetzungsstruktur. Um einen quantitativen Vergleich der gemessenen Effekte mit der Theorie durchführen zu können, wurde deshalb auch in der vorliegenden Arbeit dieses Verfahren angewandt. Die Experimente wurden an einem bei -183°C verformten Ni-Einkristall, sowie an zwei Ni-Co-Einkristallen, die bei Raumtemperatur und -183°C verformt wurden, vorgenommen. Auf Einzelheiten des experimentellen Verfahrens wird auf die Arbeit von S. MADER²² verwiesen. Aus den Gleitlinienbildern wird der mittlere Abstand \bar{x} betätigter Gleitebenen und die Länge der Gleitlinien, die innerhalb eines bestimmten Abgleitungsintervalls entstanden sind, bestimmt. Aus diesen, auf differentielle Weise an der Oberfläche bestimmten Kenngrößen wird auf die entsprechende Versetzungsanordnung im Innern des Einkristalls geschlossen. Hierbei sind folgende zwei Parameter für die Versetzungsstruktur maßgebend:

1. Die Zahl n der von einer Frank-Read-Quelle abgegebenen Versetzungen.
2. Die mittlere Länge L der bei einer bestimmten Abgleitung entstehenden Versetzungen.

Für die magnetische Theorie ist außerdem der mittlere Abstand R_0 zwischen den Versetzungsgruppen eine wesentliche Größe. Er bestimmt

²² MADER, S.: Z. Physik **149**, 73—102 (1957).

die Ausdehnung des von einer Gruppe herrührenden Spannungsfeldes. Außerhalb dieses mittleren Abstandes wird das Spannungsfeld der Versetzungsgruppe durch die umliegenden Gruppen abgeschirmt. R_0 kann aus der Zahl der Versetzungen und der Gleitlinienlänge L_2 bestimmt werden. Nach A. SEEGER¹⁵ gilt im Bereich II:

$$\tau_G = (1/2\pi) n \cdot b \cdot G (N'_0 L)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.21)$$

Hierbei bedeutet: $\tau_G = \tau - \tau_S$ die zwischen den Versetzungen wirkende innere Spannung*, b den Burgers-Vektor, G den Schubmodul, $N'_0 \cdot L_1 = N_0$ die Flächendichte der Schraubenanteile (eines Vorzeichens) der Gruppen.

Tabelle

Verformungsintervall	Abgleitung in % von — bis	Abgleitungsintervall Δa	Mittlerer Gleitebenenabstand x [Å]	Stufenhöhe [Å] $X = x \cdot \Delta a$	Mittlere Länge der aktiven Gleitlinien L [μ]
Ni (— 183° C)					
1	0—10,68	10,68	820	88	1000
2	10,68—19,32	8,64	886	76,5	47,6
3	19,32—25,82	6,50	1140	73,7	34
4	25,82—36,70	10,88	740	80,5	22
5	36,70—43,03	6,33	1250	79,5	17
6	43,03—61,25	18,22			11,5
NiCo 20 (20° C)					
1	0— 6,12	6,12	514	31,5	1000
2	6,12—10,41	4,29	527	22,6	1000
3	10,41—16,90	6,49	498	32,9	1000
4	16,90—24,07	7,17	517	37,1	1000
5	24,07—29,85	5,78	888	5,14	182
6	29,85—35,59	5,74	746	43,0	125
7	35,59—41,91	6,32	1088	68,8	88
8	41,91—50,61	8,70	896	78	37
9	50,61—57,83	7,22	1120	81	24
NiCo 20 (— 183° C)					
1	0— 7,24	7,24	515	37,3	1000
3	22,56—29,67	7,11	496	35,2	1000
4	29,67—39,88	10,21	505	51,6	500
5	39,88—50,61	10,73	664	71,2	100
6	50,61—59,95	9,34	835	78,1	38,5
7	59,95—68,48	8,53	959	81,8	30
8	68,48—75,77	7,29	1095	79,9	20

* τ_S ist der von Schneidprozessen und thermischer Erzeugung von Leerstellen herrührende Anteil der Fließspannung. Sein Zahlenwert wird aus Messungen an Cu nach Zitat 14 entnommen. Da τ_S stets klein gegen τ_G ist, spielt die Unsicherheit dieses Werts für Ni keine Rolle.

Daraus berechnet sich der mittlere Abstand der Versetzungsgruppen zu

$$R_0 = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \cdot n b G / 2\pi \tau_G}. \quad (4.22)$$

Die Größen L_2 und $\alpha \cdot \Delta a$ sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Die weitere Auswertung liefert nun $1/L_2(a) = (a - a^*)/A_2$ im Bereich II, wie aus Fig. 15 zu entnehmen ist. Dabei kann A_2 aus der Steigung der in Fig. 15 dargestellten Kurven für $1/L_2$ bestimmt werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gilt im Bereich II: $\alpha \cdot \Delta a = \text{const} = 78 \text{ \AA}$ für Ni und 80 \AA für NiCo 20. Daraus folgt für die Zahl der Versetzungen pro Gleitlinie $n=31$ für Ni und $n=32$ für NiCo. Die Zahl

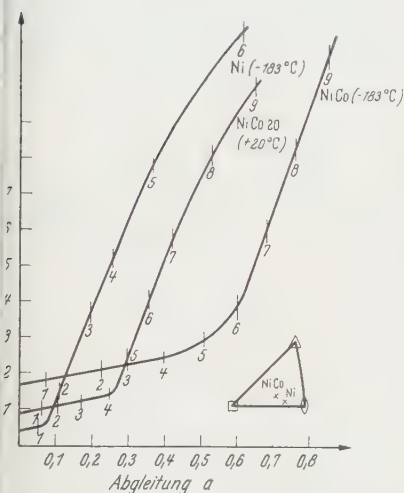


Fig. 14. Die Verfestigungskurven der elektronenmikroskopisch untersuchten Einkristalle

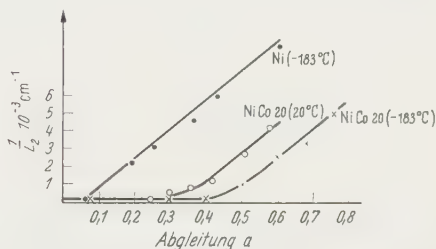


Fig. 15. Reziproke Länge der aktiven Gleitlinien die innerhalb der in der Tabelle angegebenen Ableitungsintervalle entstanden sind

$n=32$ ergibt sich im Fall von NiCo sowohl für den bei Raumtemperatur als auch den bei flüssiger Luft verformten Einkristall.

Auf das Verhalten in Bereich I soll hier nicht in Einzelheiten eingegangen werden. Als wesentliches Ergebnis ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die Zahl der betätigten Quellen unabhängig von der Ableitung ist, ferner der Versetzungslaufweg L_2 von der Größenordnung $L_2=0,1 \text{ cm}$ ist. Die Zahl der betätigten Quellen beträgt $2 \cdot 10^7/\text{cm}^3$.

5. Die Feldstärkeabhängigkeit des Einmündungsgesetzes

Die genaue Kenntnis der Feldstärkeabhängigkeit im Gebiet hoher Feldstärken ist für die Magnetiker besonders bei der Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung äußerst wichtig. Das von P. WEISS^{1,2} gefundene Einmündungsgesetz $I_s = I_s(1 - a'/H)$ vermag die H -Abhängigkeit recht gut wiederzugeben.

Damit ist jedoch nicht gesagt, ob das $1/H$ -Glied nicht durch ein Zusammenwirken von verschiedenen Potenzen zustandekommt. In einer parallellaufenden theoretischen Arbeit, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, wurde gefunden, daß Versetzungen im allgemeinen zu einer H -Abhängigkeit ganz- und halbzahlicher Potenzen in der Form

$$\chi = \frac{dl}{dH} = \sum_{n=-6}^{\infty} c_{n/2} H^{n/2}; \quad H < 4\pi I_s$$

Anlaß geben. Dabei sind die Glieder mit $n = -5, -3, -1$ durchweg nicht vernachlässigbar. Die halben Potenzen sind auf das magnetostriktive Streufeld zurückzuführen. Es erscheint außerordentlich schwierig, bei der erreichten Genauigkeit von 1% die Größen $c_{n/2}$ aus experimentellen Messungen zu ermitteln. Aus den $(\chi_M - \chi_N)H^3$ -Kurven kann jedoch folgender Schluß gezogen werden:

Da

$$\chi(H_3)H_3^3 - \chi(H_2) \cdot H_2^3 |_{\tau = \text{const}} = \sum_{n=-5}^{\infty} c_{n/2} (H_3^{\frac{n}{2}+3} - H_2^{\frac{n}{2}+3}) |_{\tau = \text{const}}$$

wird die Größe c_{-3} , die bei Ni etwa 90% der gesamten H -Abhängigkeit ausmacht, eliminiert. Nun bestimmt man den Quotienten:

$$\frac{\chi(H_3)H_3^3 - \chi(H_2) \cdot H_2^3}{\chi(H_2)H_2^3 - \chi(H_1)H_1^3} \Big|_{\tau = \text{const}} = \frac{\sum_{n=-5}^{\infty} c_{n/2} (H_3^{\frac{n}{2}+3} - H_2^{\frac{n}{2}+3})}{\sum_{n=-5}^{\infty} c_{n/2} (H_2^{\frac{n}{2}+3} - H_1^{\frac{n}{2}+3})} \Big|_{\tau = \text{const}}$$

Im Falle einer einfachen $1/H$ -Abhängigkeit des Einmündungsgesetzes müßtesich für diesen Quotienten folgende Darstellung ergeben:

$$\frac{\chi(H_3)H_3^3 - \chi(H_2)H_2^3}{\chi(H_2)H_2^3 - \chi(H_1)H_1^3} \Big|_{\tau = \text{const}} = \frac{H_3 - H_2}{H_2 - H_1}.$$

Diese Bedingung ist jedoch weder bei Ni noch bei NiCo erfüllt. Dieses Vorgehen zeigt in sehr einfacher Weise, daß andere Potenzen als $1/H$ die magnetische Einmündung bestimmen. Eine weitergehende experimentelle Aussage über die Größe der einzelnen $c_{n/2}$ wäre nur möglich, wenn bei hohen Feldstärken $H > 4\pi I_s$ die Größe χ bestimmt würde, denn das Einmündungsgesetz geht dann in ein Gesetz der Form $\chi = \sum_{n=-6, -4, 1} c'_{n/2} H^{n/2}$ über. Eine theoretische Diskussion der H -Abhängigkeit wird in 6.4 durchgeführt.

6. Theoretische Diskussion der Meßergebnisse

6.1. Der Einfluß der Versetzungen auf das magnetische Einmündungsgesetz. Eine ausführliche theoretische Betrachtung wird an anderer Stelle veröffentlicht. Die Diskussion wird mit den dort erhaltenen Ergebnissen durchgeführt. χ wurde unter Einschluß folgender Energieteile berechnet:

1. Austauschenergie, 2. magnetoelastische Kopplungsenergie, 3. magnetische Streufeldenergie, 4. potentielle Energie im Feld H .

Als Versetzungsmodell wurden rechteckige Versetzungsschleifen, die sich aus Stufen- und Schraubenanteil zusammensetzen, zugrundegelegt. Da man bei verformten flächenzentrierten Metallen mit aufgestauten Versetzungsgruppen zu rechnen hat, wurde eine derartige Gruppe genauer untersucht. Dann ergibt sich für den Bereich I der Verfestigungskurve:

$$\chi H^3 = \frac{G^2 b^2 N_0 n}{4 \pi I_s} c_0^I \left[\ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right) - \frac{1}{4} \right] - \chi(\tau_0) H^3. \quad (6.11)$$

Dabei bedeutet: $\sqrt{\eta} = (H I_s / C)^{\frac{1}{2}}$, und c_0^I ist eine Kombination der magnetostriktiven Konstanten. Im Bereich II der Verfestigungskurve gilt:

$$\chi H^3 = \frac{G^2 b^2 N_0(\tau)}{4 \pi I_s} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F(R_{ij}/R_0) - \chi(\tau_2) H^3. \quad (6.12)$$

R_{ij} bedeutet den Abstand zwischen der i -ten und der j -ten Versetzung. Die Funktion $F(R_{ij}/R_0)$ setzt sich im wesentlichen aus drei Beiträgen zusammen. Es gilt:

$$F\left(\frac{R_{ij}}{R_0}\right) = c_0^{II} \left(2 \ln \frac{R_0}{R_{ij}} + n \ln \frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 - \frac{n}{2} \right) + c_w^{II} F_w(\sqrt{\eta} R_{ij}) + \frac{c_s^{II}}{I_s} F_s(\sqrt{\eta} R_{ij}). \quad (6.13)$$

Die Indices w und s deuten auf die Herkunft dieser Glieder hin. So hat F_w die Bedeutung einer magnetostriktiven Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und F_s entspricht dem magnetostriktiven Streufeldanteil. Die beiden Funktionen sind Kombinationen von modifizierten Bessel-Funktionen und Polynomen in $\sqrt{\eta} R_{ij}$, auf deren genaueres Aussehen hier nicht näher eingegangen werden soll.

Zur weiteren Diskussion der Beziehung (6.13) werden die Grenzwerte für $R_{ij} \rightarrow 0$ und $R_{ij} \rightarrow R_0$ untersucht. Man findet:

$$\lim_{R_{ij} \rightarrow 0} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F\left(\frac{R_{ij}}{R_0}\right) = c_0^{II} j_{\max}^2 \ln \frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0, \quad (6.14)$$

$$\lim_{R_{ij} \rightarrow R_0} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F\left(\frac{R_{ij}}{R_0}\right) = c_0^{II} \cdot n \ln \frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0. \quad (6.15)$$

(6.14) und (6.15) charakterisieren die folgenden Grenzfälle: Einmal liegen die Versetzungen sehr nahe beieinander und im anderen Falle ist die gegenseitige magnetische Beeinflussung so gering geworden, daß das Verhalten der Versetzungsgruppe additiv aus den Beiträgen der einzelnen Versetzungen beschrieben werden kann. Man kann die Beziehung (6.14) als die Wirkung einer Versetzung vom Burgers-Vektor $B = j_{\max} \cdot b$ verstehen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Behandlung einer aufgestauten Versetzungsgruppe als eine einfache Versetzung vom Burgers-Vektor $j_{\max} \cdot b$ nur bei hohen Spannungen und demnach kleinen Abständen

der Versetzungen erlaubt ist, denn die Glieder F_w und F_s stellen eine nicht unwesentliche Korrektur des Grenzfalles $\sqrt{\eta} R_{ij} \ll 1$ dar. Die Beziehung (6.14) gilt nur für Versetzungen, die innerhalb des Zylinders vom Radius R_0 liegen. Die Wirkung der außerhalb liegenden Versetzungen wird durch das weitreichende Spannungsfeld der benachbarten Versetzungsgruppen abgeschirmt. Die Funktion $F(R_{ij}/R_0)$, die

durch F_w und F_s zum Teil auch von R_{ij} allein abhängig ist, wird in Fig. 16 a, b dargestellt. Als einzige, dem Experiment entnommenen Größen wurden n und der Abschirmradius R_0 zur Berechnung verwendet. Durch diese zwei Parameter, die in (4.2) definiert sind, ist die Versetzungsstruktur festgelegt. Für die praktisch vorkommenden Versetzungsabstände ist (6.14) nur eine grobe Annäherung. In Wirklichkeit muß $F(R_{ij}/R_0)$ in der Nähe von $\sqrt{\eta} R_{ij} \sim 1$ untersucht werden. Für diese Werte des Arguments gibt es jedoch keine asymptotische Darstellung der Funktion $F(R_{ij}/R_0)$. Deshalb wurde diese Funktion numerisch für verschiedene

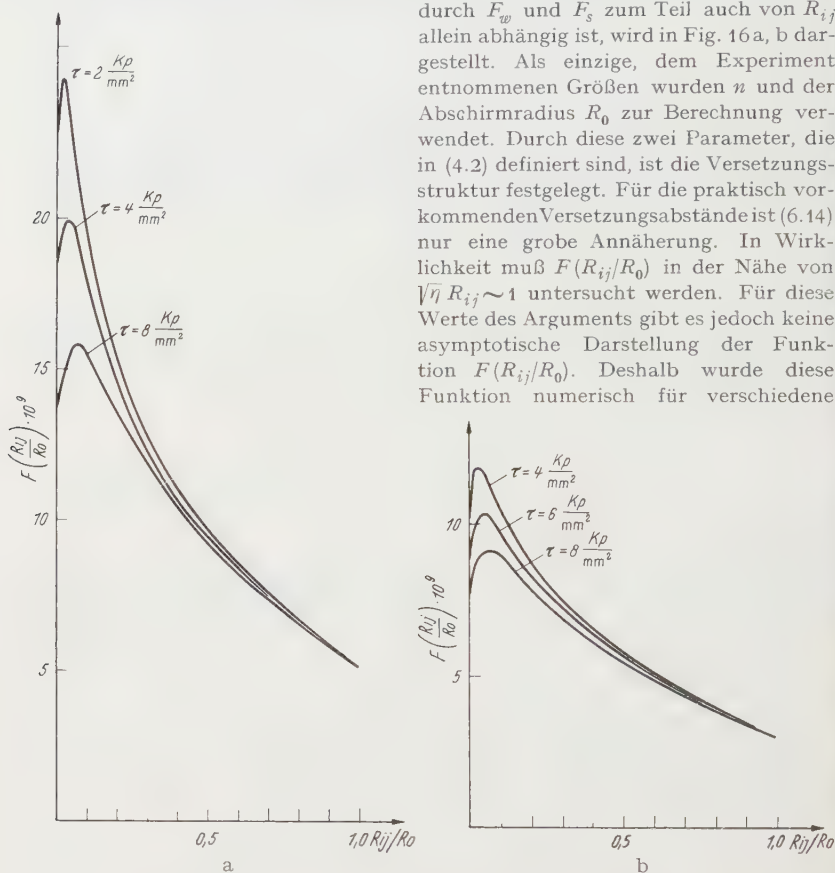


Fig. 16 a u. b. a Die theoretisch für Ni und die Schubspannungen 2, 4 und 8 kp/mm² berechnete Funktion $F(R_{ij}/R_0)$. b Die theoretisch für NiCo 20 und die Schubspannungen 4, 6 und 8 kp/mm² berechnete Funktion $F(R_{ij}/R_0)$

Parameter von H und τ berechnet. Die Fig. 16a und 16b zeigen das Verhalten der Funktion F für verschiedene Schubspannungen τ und 2000 Oe.

6.2. Die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Suszeptibilität bei plastisch verformten Einkristallen. Um qualitative Schlüsse aus dem durch die Fig. 7a—7c gegebenen Temperaturverlauf ziehen zu können, müssen zunächst die verschiedenen Möglichkeiten untersucht werden. Wie bereits in §3 ausgeführt wurde, kommen für die Temperaturabhängigkeit folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Kristallenergie. Dieser Term ist durch das in §3 beschriebene Auswerteverfahren ebenso wie χ_0 eliminiert.

2a. Entmagnetisierende Hohlräume (Versetzungskern, Leerstellen). Die Wirkung von unmagnetischen Einschlüssen wurde von L. NÉEL¹¹ untersucht. Hierbei ergab sich, daß die Temperaturabhängigkeit prop. zur Sättigungsmagnetisierung ist. Es gilt:

$$\chi \sim I_s. \quad (6.21)$$

2b. Die Temperaturabhängigkeit der magnetostriktiven Streufelder ist nach (6.13) durch

$$\chi = c_s^{\text{II}}/I_s^2 \quad (6.22)$$

gegeben, wobei c_s^{II} eine komplizierte Kombination der magnetostriktiven Konstanten λ_{100} und λ_{111} ist.

3. Die Temperaturabhängigkeit der magnetoelastischen Kopplung ist nach (6.13) durch die beiden Funktionen

$$c_0^{\text{II}} \left(2 \ln \frac{R_0}{R_{ij}} + n \ln \frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 - \frac{n}{2} \right) + c_w^{\text{II}} F_w \quad (6.23)$$

bestimmt. Ein Vergleich der durch (6.21), (6.22) und (6.23) gegebenen Temperaturabhängigkeit mit den experimentellen Ergebnissen der Fig. 7a—7c zeigt, daß (6.21) und (6.22) nicht in der Lage sind, den experimentellen Befund zu erklären. Damit dürfte die Annahme von L. NÉEL, der die Abweichung von der magnetischen Sättigung auf Streufelder infolge unmagnetischer Einflüsse zurückführt, im vorliegenden Fall als unzutreffend erwiesen sein. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der durch (6.32) gegebenen Temperaturabhängigkeit ist nur im Falle von Ni möglich, da die Temperaturabhängigkeit der magnetostriktiven Konstanten λ_{100} und λ_{111} bei NiCo nicht bekannt ist. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit²³ ist in Fig. 17 dargestellt. Hier fällt besonders der Abfall von λ_{100} bei tiefen Temperaturen auf. Weiterhin zeigt sich auf Grund des Temperaturverlaufs von λ_{100} und λ_{111} , daß gerade der untersuchte Temperaturbereich von Zimmertemperatur nach tieferen Temperaturen einen von I_s und K_4 abweichenden Temperaturgang aufweist und deshalb besonders geeignet zur Untersuchung magnetostriktiver Effekte ist. Bei höheren Temperaturen als 20° C zeigen die magnetostriktiven Effekte praktisch denselben Temperaturgang wie I_s . Auf Grund der Temperaturabhängigkeit von λ_{100} und λ_{111} wurde die

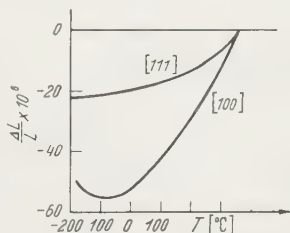


Fig. 17. Die Temperaturabhängigkeit der magnetostriktiven Konstanten bei Nickel

²³ CORNER, D., u. G. HUNT: Proc. Phys. Soc. A 68, 133 (1954).

Funktion $\frac{1}{n^2} \sum_{i \neq j}^{i_{\max}} F \left(\frac{R_{ij}}{R_0} \right)$ für den in Frage kommenden Temperaturbereich numerisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 18 dargestellt und stimmen nach Fig. 7a und 7c mit sämtlichen experimentellen Werten für Ni gut überein. Die Kurve ist von der angewandten Schubspannung praktisch unabhängig. Auch die Feldstärkeabhängigkeit ist sehr gering. Dies beruht auf der Tatsache, daß 80 bis 90% der differentiellen Suszeptibilität auf F_0 zurückzuführen sind und F_s und F_w annähernd dieselbe

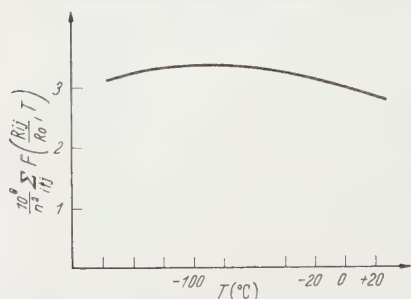


Fig. 18. Die nach (6,12) für den Bereich II der Verfestigungskurve berechnete Temperatur-

abhängigkeit der Funktion $\frac{10^9}{n^2} \sum_{i \neq j}^{i_{\max}} F \left(\frac{R_{ij}}{R_0} \right)$
bei $\tau = 8 \text{ kp/mm}^2$ und $H = 2000 \text{ Oe}$

τ -Abhängigkeit wie F_0 besitzen. Aus der theoretisch berechneten Temperaturabhängigkeit geht hervor, daß bei Einkristallen die Verwendung der an Polykristallen gemessenen isotropen Sättigungsmagnetostriktion zu falschen Ergebnissen führen würde, denn λ_s zeigt einen mit tiefen Temperaturen stetig zunehmenden Verlauf.

Eine entsprechende Untersuchung der Ergebnisse bei der NiCo-Legierung ist nicht möglich, da hier keine Messungen über den Temperaturverlauf von λ_{100} und λ_{111} vorhanden sind. Da bei der 20%igen NiCo-Legierung nach M. YAMAMOTO und

T. NAKAMICHI²⁴ $\lambda_{100} = 0$ ist, kann der mit tieferen Temperaturen leicht ansteigende Kurvenverlauf in Fig. 7b auf λ_{111} zurückgeführt werden.

6.3. Die τ -Abhängigkeit der differentiellen Suszeptibilität. a) Bereich I der Verfestigungskurve. Nach (6.11) gilt:

$$\chi H^3 = (G^2 b^2 N_0 n / 4\pi I_s) c_0^I \left[\ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right) - \frac{1}{4} \right] - \chi(\tau_0) H^3.$$

Nach unseren elektronenmikroskopischen Messungen in 4.2 ist N_0 die Flächendichte der im Bereich I betätigten Quellgebiete, eine von der Abgleitung unabhängige Größe, und beträgt $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Die Zahl n der abgegebenen Versetzungen nimmt linear mit der Abgleitung zu. Danach erwartet man für die Größe $\chi \cdot H^3$ einen linearen Verlauf mit a , da sich L_2 , der Versetzungslaufweg der Schraubenanteile, ebenfalls als von der Abgleitung unabhängig ergibt. Letzteres Ergebnis gilt für den bei 183°C verformten NiCo-Einkristall nicht mehr. Bei Abgleitungen von 30% tritt bereits eine merkliche Verkürzung der Laufwege ein. Dies entspricht auch dem weitausgedehnten Übergangsgebiet von Bereich I zu Bereich II. In Fig. 13 ist die Größe $(\chi(a) - \chi(0)) \cdot H^3$ gegen a für 2000 Oe aufgetragen, ebenso die mit Hilfe von (6.11) und den experimentell aus Gleitlinienbildern ermittelten Versetzungsdichten theoretisch

²⁴ YAMAMOTO, M., u. T. NAKAMICHI: J. Phys. Soc. Japan **13**, 228 (1958).

berechnete χH^3 -Kurve. Für R_0 wurde der mittlere Abstand zwischen den aktiven Frank-Read-Quellen eingesetzt. Es ergibt sich für $L_1 = 0,2$ cm und $N'_0 = 2 \cdot 10^7/\text{cm}^3$, $R_0 = (N'_0 L_1)^{-\frac{1}{2}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ cm. Die theoretische Kurve liegt etwas tiefer als die Meßpunkte, weil das gewählte R_0 ein wenig zu klein sein dürfte.

Um auch die Punkte mit Abgleitungen $> 30\%$ mit der Theorie vergleichen zu können, wurde die Größe

$$\frac{\Delta(\chi H^3)}{\Delta(N'_0 n L_1)} = \frac{G^2 b c_0^{\text{I}}}{4\pi I_s} \left[\ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right) - \frac{1}{4} \right]$$

untersucht. Für $\Delta(N'_0 n L_1)$ gilt: $\Delta(N'_0 n L_1) = \Delta a / L_2 b$, somit lautet die obige Beziehung:

$$\frac{\Delta(\chi H^3) L_2}{\Delta a} = \frac{G^2 b c_0^{\text{I}}}{4\pi I_s} \left[\ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right) - \frac{1}{4} \right] = \text{const.} \quad (6.31)$$

Die so berechneten Punkte liegen etwas über der theoretischen Konstanten $4,65 \cdot 10^4$ (G Oe² cm).

Zusammenfassend ergibt sich, daß die im Bereich I experimentell bestimmten Kenngrößen der Versetzungsstruktur, L_2 , N_0 und n die lineare Beziehung zwischen χ und a sowohl qualitativ als auch quantitativ befriedigend erklären.

b) Bereich II der Verfestigungskurve. Wie bereits ausgeführt, gestattet (6.14) eine näherungsweise Vorhersage über die τ -Abhängigkeit in Bereich II. Anders als im Bereich I muß jetzt der äußere Abschirmradius R_0 nach (4.12) als von der Spannung abhängig angesehen werden. Dies ist auf die zunehmende Zahl der Versetzungsgruppen, die ihr Spannungsfeld gegenseitig abschirmen, zurückzuführen. Für die Zahl der Versetzungsgruppen pro cm² gilt nach (4.21): $N_0 = (2\pi)^2 \tau_G^2 / G^2 b^2 n^2$. Zusammen mit (6.12) ergibt sich nun:

$$\chi H^3 = \frac{\pi \tau_G^2}{I_s n^2} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F \left(\frac{R_{ij}}{R_0} \right) - \chi(\tau_2) H^3. \quad (6.32)$$

Da $F(R_{ij}/R_0)$ für $\sqrt{\eta} R_{ij} \ll 1 \sim j_{\max}^2 c_0^{\text{II}} \ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right)$, wird die τ -Abhängigkeit durch eine Funktion der Form $\tau^2 \ln 1/\tau$ beschrieben. Diese Funktion vermag die leicht positive Krümmung der experimentell gemessenen $\chi(\tau)$ -Kurve zu erklären. Die Summe in (6.32) erstreckt sich über alle

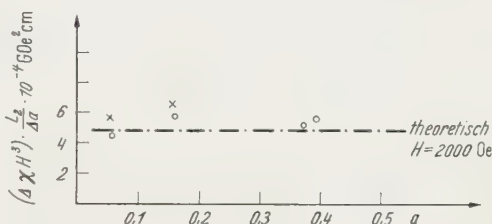


Fig. 19. Die differentielle Größe $\frac{\Delta(\chi H^3)}{\Delta a} L_2$ bei NiCo 20.
 × Verformungstemperatur 20° C. ○ Verformungstemperatur -183° C

Versetzungen, die innerhalb des Zylinders vom Radius R_0 liegen. Um genaue quantitative Vergleiche mit den experimentellen Messungen machen zu können, wurde die Funktion $\sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F(R_{ij}/R_0)$ für ein bestimmtes Versetzungsmodell numerisch berechnet. Nach ESHELBY, FRANK, NABARRO²⁵ ergibt sich für die Abstände der durch eine Spannung τ_G gegen ein Hindernis gepreßten Versetzungen:

$$\begin{aligned} R_i &= z_i \cdot A / 2\tau_G & A &= Gb/2\pi & \text{für } \odot\text{-Versetzung,} \\ z_i &= j_i^2/4n & A &= Gb/2\pi(1-\nu) & \text{für } \perp\text{-Versetzung.} \end{aligned}$$

Dabei bedeutet j_i die i -te Nullstelle der Bessel-Funktion $J_1(z)$. Für j_i kann in sehr guter Näherung $j_i = \pi i$ eingesetzt werden; dann ergibt sich endgültig: $R_i = Gb \pi i^2 / 16n \tau_G = 0,1245 \cdot 10^{-5} i^2 / \tau_G$ sowohl für Ni als auch für NiCo. Für $H = 2000$ Oe beträgt $\sqrt{\eta} = 7,14 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Somit erhält man für unsere Größen

$$\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\eta} R_{ij} = 0,444 (j^2 - i^2) / \tau_G; \quad \tau \text{ in kp/mm}^2. \quad (6.33)$$

Die Anzahl der zu betrachtenden Versetzungen ist durch die Bedingung $R_{ij} = R_0$ gegeben. Für die am weitest entfernte Versetzung, die noch innerhalb R_0 liegt, gilt: $j_{\max} = n(2/\pi)^{1/2}$; für $n = 31$ ergibt sich $j_{\max} = 17$. Nachdem nun die Zahl der zu betrachtenden Versetzungen

bestimmt wurde, kann die Funktion $\sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F(R_{ij}/R_0)$ berechnet werden.

Für die numerische Berechnung wird eine Dichtefunktion $\varrho(R_{ij}/R_0)$ eingeführt, die aus (6.33) in einfacher Weise durch Abzählen bestimmt werden kann. Fig. 20 zeigt, daß $\varrho(R_{ij}/R_0)$ bei kleinen Abständen seinen größten Wert erreicht. Die numerisch berechneten Integrale

$$\sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F(R_{ij}/R_0) = \int_0^1 \varrho(R_{ij}/R_0) F(R_{ij}/R_0) d(R_{ij}/R_0)$$

sind in Fig. 21 als Funktion von τ_G für 2000 und 1600 Oe bei Ni und 700 und 2000 Oe bei NiCo dargestellt. Die Übereinstimmung der nach (6.32) berechneten $\chi(\tau)$ -Kurven mit den experimentellen Meßpunkten in den Fig. 11 und 12 ist sowohl bei Ni als auch bei NiCo befriedigend. Der leicht gekrümmte Verlauf der $\chi(\tau)$ -Kurve ist somit geklärt und auf die mit zunehmender Verformung größer werdende gegenseitige Abschirmung der Spannungsfelder, die von einer Versetzungsgruppe ausgehen, zurückzuführen. Die Abhängigkeit von der Gruppenzahl n ist nicht sehr ausgeprägt und im wesentlichen durch das Glied $n \ln(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0)$

²⁵ ESHELBY, J. D., F. C. FRANK u. F. R. N. NABARRO: Phil. Mag. **42**, 351 (1951).

gegeben. Die in Gl. (6.32) auftretende Summe $\frac{1}{n^2} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F(R_{ij}/R_0)$ enthält keine nennenswerte Abhängigkeit von n , da j_{\max} prop. zu n ist.

6.4. Die Feldstärkeabhängigkeit des Einmündungsgesetzes bei plastisch verformten Einkristallen. a) Im Bereich I der Verfestigungskurve ist die Feldstärkeabhängigkeit nach (6.11) durch

$$H^3 \cdot \chi = (G^2 b^2 N_0 n / 4\pi I_s) c_0^I \left[\ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{\eta} R_0 \right) - \frac{1}{4} \right]$$

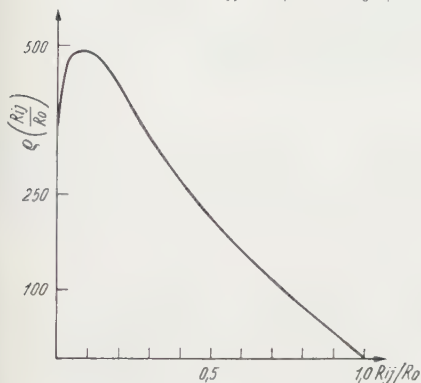


Fig. 20

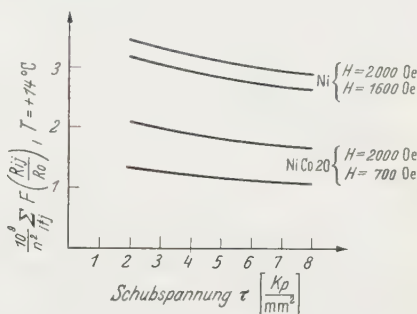


Fig. 21

Fig. 20. $\varrho(R_{ij}/R_0)$ bei Ni für das oben beschriebene VersetzungsmodellFig. 21. Die nach (6.34) als Funktion von τ für Ni und NiCo 20 berechnete Summe $\frac{10^8}{n^2} \sum_{i \neq j}^{j_{\max}} F \left(\frac{R_{ij}}{R_0} \right)$

gegeben. Dies ist bei hohen Feldstärken eine Abhängigkeit, die praktisch wie $1/H^3$ geht.

b) Im Bereich II der Verfestigungskurve hat man zwei Fälle zu unterscheiden:

$\sqrt{\eta} R_{ij} > 1$, Versetzungen, deren Abstand größer als die kritische Länge l_0 ist, liefern für $H < 4\pi I_s$ ein Potenzgesetz der Form

$$\chi = \sum_{n=-6}^{\infty} c_{n/2}^{(1)} H^{n/2} + c_{00}^{(1)} \frac{\ln H}{H^3}; \quad c_{00}^{(1)} \ln H \ll c_{-3}^{(1)}. \quad (6.41)$$

Dabei rühren die Glieder mit $n = -5, -4, -3$ von der in (6.13) definierten Funktion F_s her. Diese Funktion berücksichtigt die magnetostriktive Streufeldenergie. Die Funktion F_0 und F_w liefern die Glieder mit $n = -6$.

Bei Feldstärken $H > 4\pi I_s$ erhält man für das Einmündungsgesetz:

$$\chi = c_{-3}^{(2)} / H^3 + c_{00}^{(2)} \ln H / H^3; \quad c_{00}^{(2)} \cdot \ln H \ll c_{-3}^{(2)}. \quad (6.42)$$

$\sqrt{\eta} R_{ij} \ll 1$. Dieser Fall beschreibt die Versetzungen, die innerhalb der kritischen Länge l_0 der Austauschkopplung liegen. Für $H < 4\pi I_s$ ergibt sich folgendes Einmündungsgesetz:

$$\chi = \sum_{n=-6}^{\infty} c_{n/2}^{(3)} H^{n/2} + c_{00}^{(3)} \frac{\ln H}{H^3}; \quad c_{00}^{(3)} \ln H \ll c_{-3}^{(3)}. \quad (6.43)$$

Das $\ln H/H^3$ -Glied ist klein gegen die Glieder mit $1/H^3$. Anders als im Fall $\sqrt{\eta} R_{ij} > 1$ liefert jetzt auch die Wechselwirkungsfunktion F_w einen Beitrag zum $1/H^2$ -Glied. Bei Feldstärken $H > 4\pi I_s$ geht der von F_s herrührende Beitrag in ein Potenzgesetz der Form $1/H^3$ über, während F_w nach wie vor ein $1/H^2$ -Glied liefert. Somit lautet das Einmündungsgesetz in diesem Falle:

$$\chi = (c_{00}^{(4)}/H^3) \ln H + c_{-3}^{(4)}/H^3 + c_{-2}^{(4)}/H^2; \quad c_{00}^{(4)} \ln H \ll c_{-3}^{(4)}. \quad (6.44)$$

Ob das Glied c_{-2}/H^2 im Falle von (6.44) tatsächlich beobachtet werden kann, hängt von den jeweils vorkommenden Versetzungsabständen ab, die von der Größenordnung 20 \AA oder kleiner sein müssen.

Für die experimentellen Messungen dieser Arbeit kommen die durch (6.41) und (6.43) beschriebenen Einmündungsgesetze in Frage. Die hierbei auftretenden halben Potenzen erlauben keine einfache geometrische Methode zur H -Analyse. Die mit (6.12) berechnete und in Fig. 21 dargestellte H -Abhängigkeit für Ni und NiCo befriedigt die gemessene H -Abhängigkeit recht ordentlich, wie aus Fig. 11 und 12 zu entnehmen ist. Zukünftige Messungen sollten im Feldbereich $H > 4\pi I_s$ durchgeführt werden, weil hier für das Einmündungsgesetz nach (6.42) und (6.44) die einfachste H -Abhängigkeit besteht.

Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER danke ich herzlich für sein stetes Interesse am Verlauf dieser Arbeit, Herrn Dozent Dr. A. SEEGER für zahlreiche Hinweise und fruchtbare Diskussionen. Den Herren Dr. J. DIEHL, Dr. E. KNELLER und Dr. S. MADER danke ich für ihre wertvollen Ratschläge bei der Durchführung des experimentellen Teils dieser Arbeit. Fräulein M. RAPP möchte ich für ihre Ausdauer bei der Arbeit am Elektronenmikroskop herzlich danken. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Max-Planck-Institut für finanzielle Unterstützung und für die Bereitstellung von Geräten.

Aus dem Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Berlin-Adlershof

Über Leitfähigkeitsmessungen an AgCl-Kristallen

Von

E. JELTSCH

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

Aus Leitfähigkeitsmessungen an bestrahlten reinen oder dotierten AgCl-Kristallen bei tiefen Temperaturen ergeben sich Hinweise auf ein Spektrum flacher Elektronenfallen mit Bindungsenergien zwischen $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{100}$ eV, sowie auf einen teilweise gehemmten, nur nach Aufbringung einer Aktivierungsenergie ablaufenden Rekombinationsmechanismus.

I. Einleitung

Ältere Untersuchungen an AgBr- und AgCl-Kristallen von LEHFELDT¹, ausführliche Untersuchungen von JUNG² an AgBr-Kristallen, sowie orientierende Glow-Kurvenuntersuchungen an AgCl-Kristallen³ hatten Hinweise auf die Existenz und Bedeutung flacher Elektronenfallen in Silberhalogenidkristallen geliefert. Auch auf Grund photochemischer Untersuchungen an AgBr- und AgCl-Kristallen⁴ wurde vermutet, daß flache Elektronenfallen als primäre Fänger in Silberhalogenidkristallen eine Rolle spielen. Aus diesen entwickeln sich durch anschließende Ionenprozesse die experimentell nachweisbaren Absorptionszentren. Somit war es wünschenswert, durch weitere Messungen Einzelheiten über diese flachen Elektronenfallen sowie über die Mechanismen ihrer Füllung und Entleerung zu erfahren.

II. Apparatives

Als Proben wurden Kristallplättchen von etwa 0,6 mm Dicke benutzt, in die Silberdrähte (\varnothing 0,3 mm) als Elektroden heiß eingepreßt wurden. Diese Proben wurden abgeschreckt und gleich verwendet oder nachgetempert (bei etwa 440° C), abgeschreckt und erst dann untersucht. Die beiden Herstellungsmethoden führten zu keinen unterschiedlichen Ergebnissen.

¹ LEHFELDT, W.: Göttinger Nachr. **1933**, 263; **1935**, 171.

² JUNG, L.: Z. Physik **146**, 457, 479 (1956).

³ JELTSCH, E.: Z. Naturforsch. **13a**, 899 (1958).

⁴ Zum Beispiel JELTSCH, E.: Ann. Physik, Lpz. (7) **2**, 1 (1958); dort weitere Literatur.

Die Kristallproben wurden in einem Vakuum-Meßgefäß zwischen Quarzplättchen eingespannt, das Meßgefäß evakuiert ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) und mit dem Kühlmittel versehen. Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement. Höhere Temperaturen wurden mit einer elektrischen Heizung eingestellt.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde eine Schering-Meßbrücke benutzt. Die Meßspannung betrug 20 V bei 1000 Hz und wurde von einem RC-Generator geliefert (am 1. Diagonalzweig der Brücke). Die Spannung am 2. Diagonalzweig wurde etwa 20000fach verstärkt und dem einen Plattenpaar des Oszillographen zugeführt, an dessen anderem Plattenpaar die Speisespannung der Brücke lag. Auf diese Weise konnte man einen schnellen Überblick über Amplitude und Phase der auftretenden Spannung gewinnen. Der Feinabgleich wurde mit einem Röhrenvoltmeter als Nullinstrument vorgenommen.

III. Experimentelle Ergebnisse

1. Messungen bei etwa 20° K. Bestrahlt man einen AgCl-Kristall ohne willkürliche Dotierung mit kurzwelligem sichtbarem Licht ($\lambda \cong 405 \text{ m}\mu$) oder Röntgenlicht, so steigt seine Leitfähigkeit zunächst nur geringfügig und dann beträchtlich an (Fig. 1, 2). Im Dunkeln klingt sie ab (Dunkelleitwert nach der Bestrahlung), bei Bestrahlung mit Rotlicht

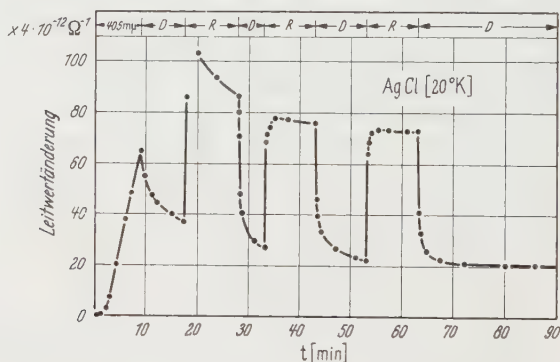


Fig. 1. Leitfähigkeit eines undotierten AgCl-Kristalls bei 20° K und Bestrahlung mit $\lambda \cong 405 \text{ m}\mu$ oder Rotlicht ($\lambda > 680 \text{ m}\mu$); D Dunkelpause

wird sie wieder erhöht, klingt aber während länger andauernder Rotlichtbestrahlung allmählich auf einen annähernd konstanten Wert ab. Nach dem Abschalten der Rotlichtbestrahlung geht die Leitfähigkeit annähernd auf den vorangegangenen Dunkelleitwert zurück (Fig. 1). Einem weiteren Wechsel von Rotlichtbestrahlungen und Dunkelpausen folgt der Leitwert des Kristalls fast reversibel. Auch nach langen Dunkelpausen bleibt die Leitfähigkeit größer als vor der Bestrahlung mit

405 m μ bzw. Röntgenlicht. Eine erneute Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbaren Licht führt rasch über den Dunkelleitwert hinaus, und zwar wesentlich schneller, als es nach der ursprünglichen Anstiegskurve zu

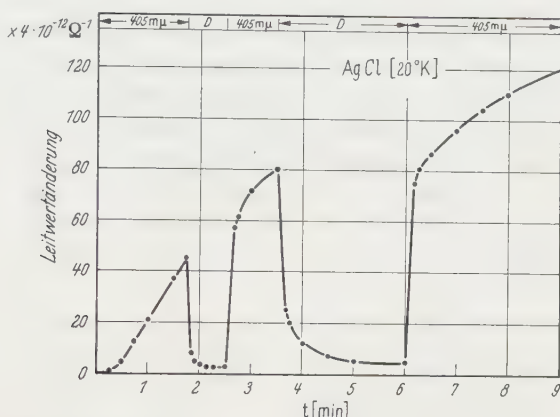


Fig. 2. Leitfähigkeit eines undotierten AgCl-Kristalls bei 20° K und Bestrahlung mit $\lambda \approx 405 \text{ m}\mu$ ($5 \cdot 10^{10}$ Quanten/sec); D Dunkelpause

erwarten wäre (Fig. 2); allerdings dauert dieser beschleunigte Anstieg nur so lange an, bis die Leitfähigkeitsänderung infolge der ersten Verfärbung annähernd wieder hergestellt ist; dann folgt ein langsames

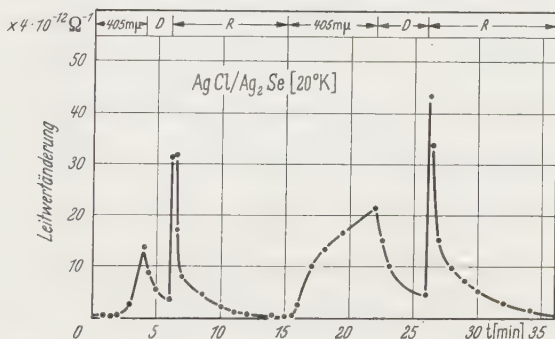


Fig. 3. Leitfähigkeit eines mit Ag₂Se dotierten AgCl-Kristalls bei 20° K und Bestrahlung mit $\lambda \approx 405 \text{ m}\mu$ ($5 \cdot 10^{11}$ Quanten/sec) oder Rotlicht; D Dunkelpause

Weiterwachsen. Dieses Verhalten erinnert an die Änderung der photochemischen Quantenausbeute bei wiederholter Bestrahlung⁴ und kann ähnlich gedeutet werden (s. unter IV.).

AgCl-Kristalle mit Ag₂S- oder Ag₂Se-Dotierung sind bei 20° K etwa zehnmal photoelektrisch träger als undotierte Kristalle (d.h. bei einer Stauchung der Zeitachse auf $1/10$ oder bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke ergeben sich ähnliche Meßkurven). Sie zeigen auch eine

entsprechend stärker ausgeprägte Latenzzeit (Zeit ohne meßbare Leitwertänderung) am Anfang der Bestrahlung (Fig. 3). Erneute Bestrahlung nach längerer Dunkelpause erfolgt ohne oder mit verkürzter Latenzzeit und anfangs steilerem Leitfähigkeitsanstieg als bei der ersten Bestrahlung. Die ursprüngliche Latenzzeit und Trägheit wird erst nach längerer Rotlichtbestrahlung oder Temperaturerhöhung ganz oder teilweise wiederhergestellt. (Deutung z. B. durch erzwungene Rekombination, s. IV.) In der Dunkelpause klingt die Leitfähigkeit bei dotierten Kristallen auf die ursprüngliche Dunkelleitfähigkeit ab. Eine Bestrahlung mit rotem Licht führt zu einem vorübergehenden Leitfähigkeitsanstieg und anschließendem beschleunigten Abfall. Stationäre Leitfähigkeitsänderungen konnten im Gegensatz zu undotierten AgCl-Kristallen nicht festgestellt werden.

2. Messungen bei etwa 90° K. Die Trägheit reiner und dotierter AgCl-Kristalle ist bei etwa 90° K jeweils um eine bis zwei Größenordnungen geringer als bei 20° K. Dauerströme sind bei dieser Temperatur auch in undotierten Kristallen nicht beobachtet worden. Der Charakter der Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ist ähnlich wie bei 20° K. Man beobachtet bei der erstmaligen Bestrahlung

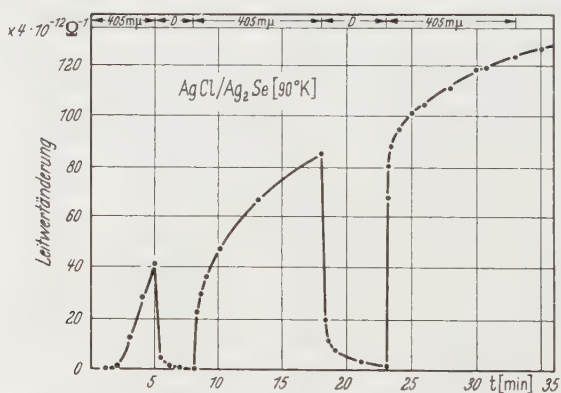


Fig. 4. Leitfähigkeit eines mit Ag_2Se dotierten AgCl-Kristalls bei etwa 90° K und Bestrahlung mit $\lambda \approx 405 \text{ m}\mu$ ($4 \cdot 10^{10}$ Quanten/sec); D Dunkelpause

beträchtliche Latenzzeiten (Fig. 4, 5), auch in undotierten Kristallen. Erneute Bestrahlung nach einer Dunkelpause bringt die Latenzzeit mehr oder weniger zum Verschwinden. Erst eine längere Bestrahlung mit rotem Licht oder eine vorübergehende Temperaturerhöhung stellen den ursprünglichen Zustand des Kristalls, ebenso wie bei 20° K, ganz oder teilweise wieder her. Bestrahlt man nach einer Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbaren Licht oder Röntgenlicht mit rotem Licht ($\lambda > 680 \text{ m}\mu$), so beobachtet man in AgCl-Kristallen mit und ohne Dotierung einen kräftigen Leitfähigkeitsanstieg und anschließend eine

Abnahme der Leitfähigkeit auf den Dunkelwert. Die Abnahme erfolgt bei undotierten Kristallen im allgemeinen langsamer als bei dotierten, so daß man das Verhalten der ersteren bequem studieren kann, besonders auch bei eingelegten Dunkelpausen (Fig. 5). Die Abklinggeschwindigkeiten in den Dunkelpausen und während der Rotlichtbestrahlung sind sehr unterschiedlich. (Vermutlich erfolgen hier Rekombinationen einerseits mit flachen Fallen, andererseits mit Defektelektronen des

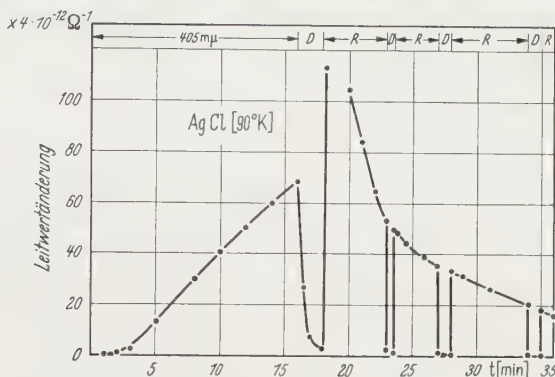


Fig. 5. Leitfähigkeit eines undotierten AgCl-Kristalls bei etwa 90° K und Bestrahlung mit $\lambda \cong 405 \text{ m}\mu$ ($5 \cdot 10^9$ Quanten/sec) oder Rotlicht

Valenzbandes, s. IV.) Bei den meisten Kristallproben klingt die Leitfähigkeit bei 90° K rascher ab als bei 20° K (analog der geringeren Trägheit beim Anklingen). Auch oberhalb von 90° K führt eine Temperaturerhöhung zu weiterer Abnahme der Trägheit beim An- und Abklingen der Photoströme und zur Verminderung der Latenzzeiten.

3. Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Temperatur nach einer Vorbestrahlung der Kristallproben. Bestrahlt man einen undotierten AgCl-Kristall bei etwa 20° K mit kurzzeitigem sichtbaren Licht oder Röntgenlicht und erwärmt ihn dann langsam im Dunkeln, so beobachtet man ein kräftiges Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 37° K und kleinere Leitwerterhöhungen bei höheren Temperaturen (Fig. 6, $\sigma[T]$); letztere sind bei unterschiedlicher Dotierung verschieden ausgebildet und unterscheiden sich auch vielfach bei den einzelnen Kristallproben mit gleichartiger Dotierung. Hingegen ist das Hauptmaximum bei etwa 37° K stets in ähnlicher Weise ausgebildet. Seine Höhe hängt monoton, aber nicht linear von der Zahl der eingestrahlenen Lichtquanten ab.

Erwärmt man die Kristallprobe über das Maximum hinaus, kühlt ab und erwärmt erneut, so ist das Maximum stark verkleinert oder gänzlich verschwunden. Eine geringe Leitfähigkeitsänderung, auch außerhalb des Hauptmaximums, bleibt bisweilen noch nach längerem Lagern des Kristalls bei höheren Temperaturen erhalten.

Mit Ag_2S oder Ag_2Se dotierte AgCl -Kristalle zeigen gleichfalls ein Hauptleitfähigkeitsmaximum oberhalb 20°K , das dem in undotierten Kristallen sehr ähnlich ist. Kleinere Maxima bei höheren Temperaturen sind dotierungsspezifisch und nicht immer ausgebildet. Auch $\text{AgCl}/\text{CdCl}_2$ -Mischkristalle zeigen ein Hauptmaximum, sowie bei etwa 180°K ein stärkeres Maximum, das jedoch durch Bestrahlung kaum beeinflußt und vermutlich durch Ionensprünge verursacht wird. Bei höheren Temperaturen (ab etwa 160°K) steigt die Leitfähigkeit aller untersuchten AgCl -Proben infolge der zunehmenden Ionenbeweglichkeit kräftig an (Fig. 6).

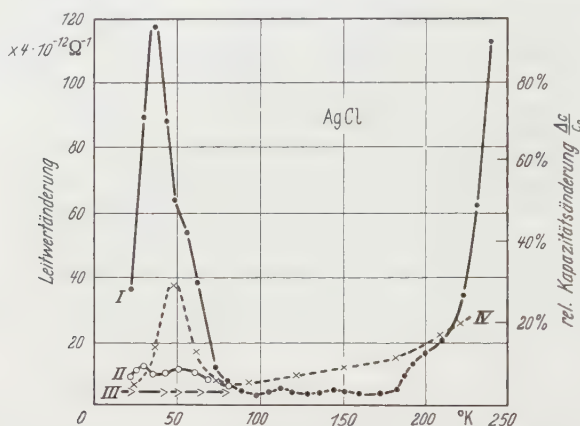


Fig. 6. Glow-Kurven eines undotierten AgCl -Kristalls. Kurve I: Nach Bestrahlung mit $4,1 \cdot 10^{13}$ Quanten ($1 \cong 405 \text{ m}\mu$); Kurve II: Nach elektrischer Tilgung (30 min 4 kV/cm); Kurve III: Nach Erwärmen auf 240°K ; Kurve IV: Relative Kapazitätsänderung zu Kurve I

In dotierten Kristallen sind die Hauptmaxima von etwa gleicher Größe wie in undotierten, wenn auch die während der Bestrahlung erzeugten Leitfähigkeitsänderungen ungefähr gleich groß waren. Entsprechend der geringen Empfindlichkeit ist die hierzu notwendige Photonenzahl bei mit Ag_2S oder Ag_2Se dotierten Kristallen 10- bis 100mal größer als bei undotierten. Mit CdCl_2 dotierte Kristalle zeigen hingegen etwa die gleiche Empfindlichkeit wie undotierte AgCl -Kristalle.

4. Genauere Untersuchung der Hauptmaxima in AgCl -Kristallen³.

a) Wie bereits in 3. erwähnt, kann man die Maxima durch Temperaturerhöhung, also thermisch, tilgen; hierzu muß man jedoch das Maximum überschreiten. Die Flanke, die den tieferen Temperaturen zugewendet ist, läßt sich annähernd reversibel durchlaufen, solange man dem Maximum nicht zu nahe kommt (Fig. 7). Überschreitet man dieses etwas, kühlt ab und erwärmt erneut, so beobachtet man eine Kurve, deren Maximum etwa dort liegt, wo die vorangegangene Erwärmung abgebrochen wurde (Fig. 7). Mit dem Leitfähigkeitsmaximum wird auch ein

Maximum der Kapazität der Kristallprobe durchlaufen, das meist etwas zu höheren Temperaturen verschoben liegt und bei der gleichen Probe dem Leitfähigkeitsmaximum annähernd proportional ist (Fig. 6, Kurve IV). Dieses Kapazitätsmaximum überlagert sich einer auch ohne Bestrahlung vorhandenen schwächeren Kapazitätszunahme mit steigender Temperatur.

b) Tilgt man das Leitfähigkeitsmaximum (LM) thermisch und bestrahlt erneut, so liegt das neue Maximum vielfach etwas zu höheren

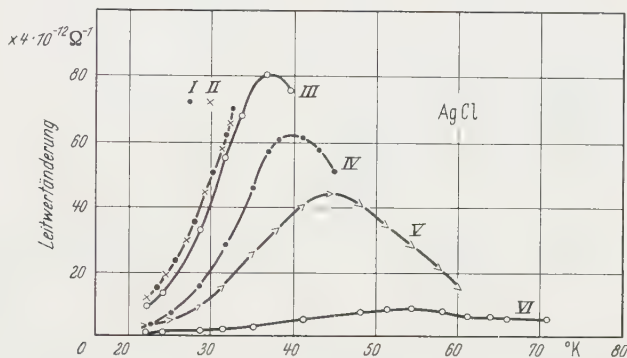


Fig. 7. Thermische Tilgung an einem AgCl-Kristall. Kurve I, II: Kontrolle des reversiblen Verhaltens der Probe nach Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{13}$ Quanten ($\lambda \approx 405 \text{ m}\mu$); Kurve III: Nach Kurve II durchlaufen, bei etwa 40° K abgebrochen und auf 20° K abgekühlt; Kurve IV: Nach Kurve III durchlaufen, bei etwa 45° K abgebrochen und auf 20° K abgekühlt; Kurve V: Nach Kurve IV durchlaufen, bei etwa 60° K abgebrochen und auf 20° K abgekühlt; Kurve VI: Nach Kurve V durchlaufen

Temperaturen verschoben, besonders wenn es nicht wesentlich größer ist als das frühere. Verschiebt sich das Leitfähigkeitsmaximum [siehe auch a)], so ändert sich auch die Lage des Kapazitätsmaximums.

c) Bestrahlt man einen undotierten Kristall zunächst mit kurzwelligem sichtbarem Licht und dann mit rotem Licht ($\lambda > 680 \text{ m}\mu$), so beobachtet man vielfach eine teilweise Tilgung des LM (Fig. 8). Hierbei scheinen jedoch im Unterschied zur thermischen und elektrischen Tilgung [s. Absatz d)] die flachen Fallen nicht bevorzugt zu sein. Bei einzelnen Kristallproben erwies sich die Tilgung jedoch als gehemmt, so daß das Maximum nicht abgebaut, gelegentlich sogar durch die bei der Rotlichtbestrahlung befreiten Elektronen etwas erhöht wurde (s. IV.). Behandelt man mit Ag_2S oder Ag_2Se dotierte AgCl-Kristalle entsprechend, so kann man das LM meist vollständig abbauen. Bei thermischer und optischer Tilgung wird jedoch nicht immer die ursprüngliche $\sigma(T)$ -Kurve wieder hergestellt, sondern es bleiben meist bei höheren Temperaturen beträchtliche Leitfähigkeitsänderungen zurück.

d) Bestrahlt man einen undotierten AgCl-Kristall bei etwa 20° K und legt dann ein genügend starkes elektrisches Feld (2 bis 4 kV/cm)

an, so beobachtet man ein Aufleuchten des Kristalls; gleichzeitig wird das LM allmählich getilgt (elektrische Tilgung)*. Der Grad der Tilgung hängt von der Dauer der Einwirkung des elektrischen Feldes ab und ist für verschiedene Teile des LM unterschiedlich. Die Tilgungsgeschwindigkeit wird nach langen Zeiten sehr klein, so daß in den meisten Fällen

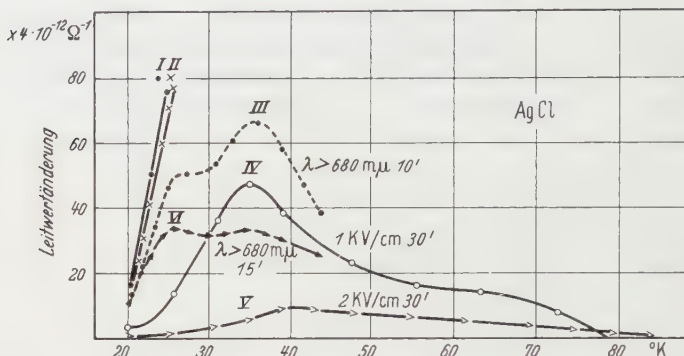


Fig. 8. Glow-Kurven nach verschiedenartiger Vorbehandlung eines AgCl-Kristalls. Kurve I, II: Reversibilitätskontrolle; Kurve III, VI: Optische Tilgung; Kurve IV, V: Elektrische Tilgung

beträchtliche Restleitfähigkeiten beobachtet werden können (Fig. 6, 8). Der Grad der Tilgung in den verschiedenen Teilen des LM wird bei gleicher Tilgungsdauer vor allem durch die Feldstärke bestimmt. Bei

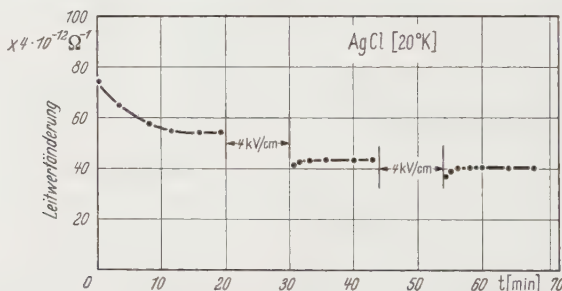


Fig. 9. Dunkelstrom eines undotierten AgCl-Kristalls bei 20° K nach Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbaren Licht und anschließender elektrischer Tilgung

kleinen Feldstärken werden vorwiegend solche Teile des LM betroffen, die zu niedrigen Temperaturen in der $\sigma(T)$ -Kurve gehören. Mit zunehmender Feldstärke werden auch die anderen Teile in Mitleidenschaft gezogen. Die Tilgung kann in gleicher Weise mit Gleich- und niederfrequenten Wechselfeldern erfolgen und verläuft für reine und dotierte Kristalle in ähnlicher Weise.

e) Von der elektrischen Tilgung wird in den meisten Fällen auch der Dunkelstrom undotierter Kristalle beeinflusst; er konnte aber in

* Tilgung ohne sichtbare Elektrolumineszenz tritt noch bei erheblich kleineren Feldstärken auf.

keinem Falle vollständig zum Verschwinden gebracht werden, sondern stellte sich schließlich auf einen stationären Endwert ein, der von der Tilgungsfeldstärke und der jeweiligen Kristallprobe abhing (Fig. 9).

f) Die Art der $\sigma(T)$ -Kurve wird außer durch die Erwärmungsgeschwindigkeit auch von der Art der Auslösung und des Einfanges der Elektronen bestimmt. Fig. 10 zeigt die Leitwerte für einen Kristall,

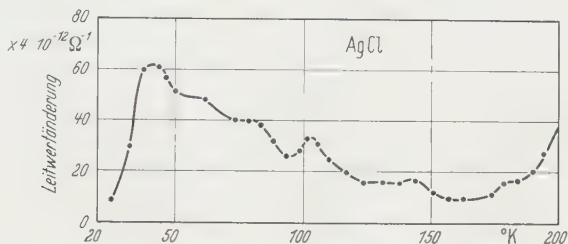


Fig. 10. Glow-Kurve eines AgCl-Kristalls (Beschreibung im Text)

in dem Elektronen bei etwa 90° K befreit und durch schnelles Abkühlen auf etwa 20° K eingefangen wurden. Das LM ist merklich breiter geworden und wird von mehreren ausgeprägten Nebenmaxima begleitet.

IV. Versuch einer Deutung der experimentellen Ergebnisse

Die Latenzzeit beim photoelektrischen Anklingen, ihre Abkürzung bei erneuter Bestrahlung, ihre teilweise oder vollständige Wiederherstellung bei Rotlichtbestrahlung oder Erwärmung, sowie ihre Abkürzung bei Messungen bei höheren Temperaturen lassen sich durch die Annahme flacher Elektronenfallen in reinen und dotierten AgCl-Kristallen erklären. Nach der erstmaligen Bestrahlung sind diese Fallen ganz oder teilweise gefüllt, so daß die Leitfähigkeit bei einer erneuten Bestrahlung sogleich steil ansteigen kann. Bei höherer Temperatur werden die Latenzzeiten und die Trägheit des Anklingens vermindert; denn jetzt kann wegen der größeren thermischen Energien nur eine kleinere Zahl von Fallen stabil mit Elektronen gefüllt werden, und entsprechend weniger Elektronen werden hierfür benötigt. Nach Bestrahlung der Probe mit rotem Licht oder Erwärmung werden die Fallen vollständig oder teilweise entleert, und Trägheit und Latenzzeit werden dabei vergrößert.

Diese Annahmen werden durch die Struktur der Glow-Kurven bestätigt, die bei etwa 37° K Maxima der Leitfähigkeit zeigen, die derartigen sehr flachen Elektronenfallen zugeordnet werden müssen. Bei höheren Temperaturen treten kleinere Maxima auf, die für die Latenzzeit und Trägheit bei diesen Temperaturen maßgebend sein könnten.

Das Verhalten der LM (speziell des Hauptmaximums bei 37° K) bei thermischer Tilgung läßt darauf schließen, daß man es mit einem ganzen

Spektrum von Elektronentermen zu tun hat. Diese werden bei der Erwärmung in der Reihenfolge ihres Abstandes vom Leitungsband entleert. Hierfür spricht auch das Verhalten bei der elektrischen Tilgung, bei der ebenfalls vorwiegend flache Fallen entleert werden. Die verbleibende Glow-Kurve hat eine andere Form, vielfach mit deutlichen neuen Maxima bei höheren Temperaturen, deren Ausbildung von der jeweiligen elektrischen Feldstärke und der Dauer der Tilgung abhängt.

Für die Tiefe der Elektronenfallen, die für das Hauptmaximum verantwortlich sind, ergibt sich aus der thermischen Energie von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ eV ein Anhaltspunkt. Nimmt man an, daß von dem elektrischen Feld eine Energie an das Elektron abgegeben werden kann, die annähernd durch $\Delta W = \bar{d}E$ gegeben ist (\bar{d} = mittlerer Durchmesser der Elektronenverteilung, E = elektrische Feldstärke), so erhält man für $\bar{d} = 5 \cdot 10^{-8}$ cm $\Delta W = 10^{-4}$ eV, für $\bar{d} = 5 \cdot 10^{-7}$ cm $\Delta W = 10^{-3}$ eV. Die Leitfähigkeitsmaxima bei höheren Temperaturen entsprechen Elektronenfallen mit thermischen Energien zwischen 10^{-3} und 10^{-2} eV. Hinweise auf Elektronenfallen mit Bindungsenergien in diesem Bereich hatten sich bereits bei photochemischen Untersuchungen ergeben, wo sie als stabilisierbare Vorzentren zur Deutung herangezogen wurden⁴.

Während die tieferen Elektronenfallen durch die willkürliche Dotierung der Probe mitbestimmt werden, war das Hauptmaximum in seinem Auftreten und in seiner Lage, nicht aber in seiner Höhe, fast unabhängig von der Dotierung. Die zugehörigen Elektronenfallen müssen also dem Wirtskristall zugeordnet werden. Möglichkeit für die Ausbildung flacher Elektronenfallen bieten im Realkristall z.B. Versetzungen und daraus gebildete innere Oberflächen. Allerdings könnten auch unbeabsichtigte Verunreinigungen in kleinen Konzentrationen schon eine große Rolle spielen (z.B. die Anwesenheit von Sauerstoff).

Außer auf die Struktur und das Verhalten flacher Elektronenfallen in AgCl-Kristallen ergeben sich aus den experimentellen Ergebnissen Hinweise auf den Mechanismus der Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband und den flachen Hafttermen mit Defektelektronen: Thermisch aus ihren Fallen befreite Elektronen rekombinieren nicht mit Defektelektronen im Valenzband oder tiefer gelegenen Termen, so lange man die Temperatur genügend niedrig hält. Bei höheren Temperaturen setzt eine zunächst schwache, dann kräftige Rekombination der im Leitungsband befindlichen Elektronen mit Defektelektronen ein. Zu diesem Verhalten wurde bereits eine Deutung von JUNG² angegeben. Entsprechend soll hier zunächst für undotierte AgCl-Kristalle angenommen werden, daß die Rekombination an bestimmten Zentren erfolgen soll, die mit denen, die zum Hauptmaximum Anlaß geben, nicht identisch zu sein brauchen. Wird ein Elektron in einer derartigen Falle eingefangen, so soll ein Defektelektron eine gewisse Aktivierungs-

energie benötigen, um die Falle zu erreichen und mit dem Elektron zu rekombinieren. Die Aktivierungsenergie müßte in der Größenordnung von 10^{-3} eV liegen. In diesem Modell kann man auch das Verhalten bei elektrischer Tilgung verstehen, wenn man annimmt, daß die Aktivierungsenergie auch von dem elektrischen Feld geliefert werden kann. Allerdings müßte dann die Zahl der aktiven Rekombinationszentren während der Tilgung abnehmen, damit die beträchtliche Abnahme der Tilgungsgeschwindigkeit mit der Tilgungsdauer verständlich wird. Es wäre z.B. denkbar, daß die Rekombinationszentren zunächst günstig gelegene Defektelektronen aufbrauchen und dann für andere Defektelektronen, die wegen zusätzlicher Wanderungs- und Anlagerungshindernisse eine größere Aktivierungsenergie benötigen, inaktiv werden. Damit stünde im Einklang, daß bei der Verwendung größerer Feldstärken die Tilgungsgeschwindigkeit größer ist und die Tilgung bis zu stärkeren Tilgungsgraden mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft.

Bei der optischen Tilgung in reinen Kristallen ist zu erklären, daß sie vielfach bis zu einem gewissen Grade möglich ist und dann praktisch zum Stillstand kommt. In diesem Stadium folgt der Elektronenstrom der Bestrahlung und den Dunkelpausen annähernd reversibel; es kann also nur noch eine geringfügige Rekombination mit Defektelektronen des Valenzbandes stattfinden. Die Abklingkurven (Fig. 1) lassen zwei Rekombinationszeiten recht verschiedener Größe erkennen: Die annähernd reversible Stromänderung erfolgt sehr rasch, was mit der ungehemmten Rekombination mit den flachen Fallen erklärt werden kann, während die Einstellung des annähernd reversiblen Endzustandes während der Rotlichtbestrahlung relativ langsam erfolgt. Das rote Licht befördert vermutlich vorwiegend Elektronen aus tiefer gelegenen Fallen (die in den Glow-Kurven eventuell gar nicht in Erscheinung treten) ins Leitungsband. Die nunmehr frei gewordenen Fänger wirken dann als Rekombinationszentren auch für die aus den flachen Fallen stammenden Elektronen, wobei die für die Defektelektronen notwendige Aktivierungsenergie sowie die Anregungsenergie (bis zum Leitungsband) für die schwach gebundenen Elektronen aus dem Energieüberschuß bei dem Einfang der Elektronen in die tieferen Terme stammen könnten. Eine direkte Anregung der Elektronen flacher Fallen sowie eine Übermittlung der Aktivierungsenergie an die Defektelektronen unmittelbar durch das rote Licht ist wohl weniger wahrscheinlich. (Während der Rotlichtbestrahlung könnte auch durch Freisetzung und Wanderung von Zwischengitterionen eine Neu- oder Umbildung der Zentren erfolgen, über die die Rekombination abläuft, und dadurch die Tilgung zunächst ermöglicht und dann zum Stillstand gebracht werden.) Auch hier müßte man wieder annehmen, daß sich die Rekombinationszentren erschöpfen und schließlich inaktiv werden, sei es, daß die Zahl der günstig

gelegenen Defektelektronen abnimmt, sei es, daß vielleicht durch eine Restphotochemie die erforderliche Aktivierungsenergie ansteigt. Die Inaktivierung der Rekombinationszentren ist allerdings nicht vollständig; man beobachtet auch nach langen Zeiten im Falle der optischen und elektrischen Tilgung eine freilich sehr langsame Abnahme des Dunkelstromes und der Höhe der Maxima. Der kompliziertere Mechanismus könnte erklären, daß bei der Mehrzahl der untersuchten undotierten Kristallproben die Tilgung mit rotem Licht schwerer zu erreichen war als mit elektrischen Feldern oder durch thermische Anregung. Gelegentlich ist, wie schon erwähnt, die Rekombination bei der Rotlichtbestrahlung so stark gehemmt, daß die während der Bestrahlung frei werdenden Elektronen (die photoelektrische Empfindlichkeit ist im roten Spektralbereich noch recht erheblich, auch eine Absorption der Strahlung ist gelegentlich direkt meßbar⁵), den Abbau kompensieren und manchmal zu einer Erhöhung des LM Anlaß geben.

Bei dotierten AgCl-Kristallen verläuft die thermische Tilgung wie bei undotierten Kristallen, optische und elektrische Tilgung führen im allgemeinen zum fast vollständigen Abbau des LM. Die Verarmung an aktiven Rekombinationszentren setzt also erst viel später oder gar nicht ein. Vermutlich stehen mehr Defektelektronen zur Verfügung (zur Erzeugung eines LM von annähernd gleicher Höhe wie bei undotierten Kristallen benötigt man ja 10- bis 100mal mehr Lichtquanten), oder die Anlagerung der Defektelektronen wird in dotierten Kristallen gefördert und Wanderungshindernisse fehlen (infolge der erhöhten Störstellen- und Rekombinationszentrendichte sind die mittleren Abstände der Zentren vermindert, und die Anlagerung von Defektelektronen wird gewiß begünstigt).

Zusammenfassung

Das photoelektrische Verhalten von AgCl-Kristallen bei tiefen Temperaturen wird durch die Wechselwirkung freier Elektronen mit flachen Fallen mitbestimmt. Diese Fallen lassen sich in den Glow-Kurven nachweisen, bestimmen das Anklingen der Photoströme und das Verhalten des Dunkelstromes. Das Abklingen der Photoleitung und die Tilgung der Glow-Kurven-Maxima auf thermischem, optischem und elektrischem Wege lassen sich verstehen, wenn man eine Aktivierungsenergie für die Rekombination einführt und außerdem eine allmähliche Verarmung der aktiven Rekombinationszentren annimmt. Bei optischer Tilgung könnten hierbei photochemische Prozesse eine Rolle spielen.

Herrn Professor STASIW danke ich herzlich für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

⁵ JELTSCH, E.: Naturwiss. 45, 487 (1958).

Aus dem Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Berlin-Adlershof

Zur Elektronenleitung in AgBr-Kristallen

Von

E. JELTSCH

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

AgBr-Kristalle verhalten sich hinsichtlich der Elektronenleitfähigkeit ähnlich wie AgCl-Kristalle. Zur Deutung der Experimente müssen auch in diesem Falle flache Elektronenfallen herangezogen werden. Ferner wird angenommen², daß zur Rekombination der Elektronen mit Defektelektronen eine Aktivierungsenergie benötigt wird.

I. Einleitung

An AgBr-Kristallen wurden bereits ausführliche Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt^{1,2}. Im folgenden soll kurz über einige Experimente berichtet werden, die zur Bestätigung und Ergänzung dieser Untersuchungen sowie als Fortsetzung von Messungen an AgCl-Kristallen^{3,4} ausgeführt wurden. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den letztgenannten Untersuchungen.

II. Experimentelle Ergebnisse

1. Form der Glow-Kurven. AgBr-Kristalle zeigen nach einer Bestrahlung bei etwa 20° K mit kurzwelligem sichtbaren Licht oder

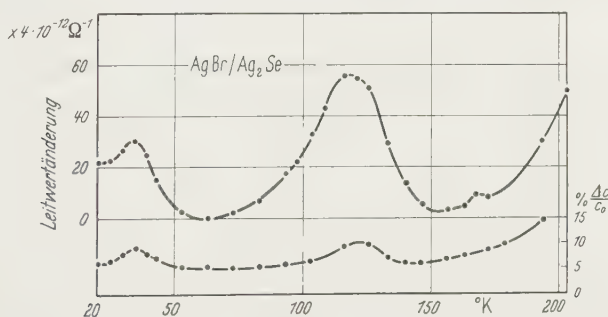


Fig. 1. Glow-Kurve eines AgBr/Ag₂Se-Kristalls (0,02 Mol-%) nach Bestrahlung mit $9 \cdot 10^{14}$ Quanten der Wellenlänge $\lambda \approx 436 \text{ m}\mu$. Kurve I: Leitwerte; Kurve II: Relative Kapazitätsänderungen

Röntgenlicht und anschließender Erwärmung charakteristische Leitfähigkeitsänderungen² (Fig. 1). In der vorliegenden Untersuchung

¹ JUNG, L.: Z. Physik **146**, 457 (1956).

² JUNG, L.: Z. Physik **146**, 479 (1956).

³ JELTSCH, E.: Z. Naturforsch. **13a**, 899 (1958).

⁴ JELTSCH, E.: Z. Physik **154**, 601 (1959).

wurde jeweils, wie bei AgCl-Kristallen, ein bei tiefen Temperaturen gelegenes Hauptmaximum gefunden, das fast unabhängig ist von der Art der Dotierung (Fig. 1–3). Bei höheren Temperaturen treten dagegen dotierungsspezifische Maxima auf, die im Gegensatz zu AgCl-Kristallen deutlich hervortreten und vielfach sogar das Hauptmaximum überragen (besonders bei AgBr/Ag₂Se-Kristallen, Fig. 1). Die Leitfähigkeitsmaxima werden von meist deutlich ausgebildeten Kapazitätsmaxima begleitet (Fig. 1, 2), die jedoch vielfach etwas zu höheren Temperaturen verschoben sind.

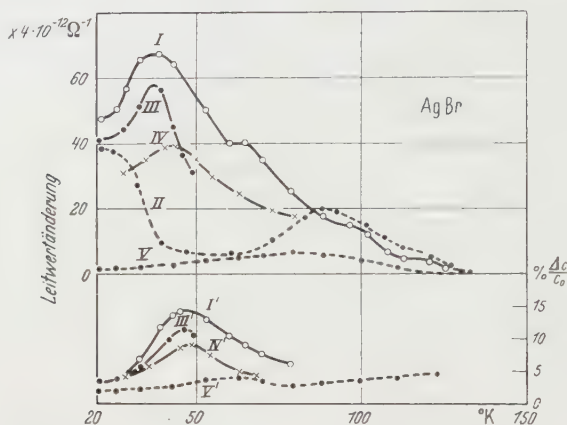


Fig. 2. Glow-Kurven eines undotierten AgBr-Kristalls. Kurve I: Nach Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{13}$ Quanten ($\lambda \approx 436 \text{ m}\mu$); Kurve II: Nach elektrischer Tilgung 45 min 4 kV/cm; Kurve III: Nach Bestrahlung mit $5 \cdot 10^{13}$ Quanten ($\lambda \approx 436 \text{ m}\mu$); Kurve IV: Nach Kurve III und Abkühlung auf 20° K durchlaufen; Kurve V: Nach Kurve IV und Abkühlung auf 20° K durchlaufen; Kurven I', III', IV': Zugehörige Kurven der relativen Kapazitätsänderung

2. Verhalten der Glow-Kurven. Die thermische Tilgung verläuft ähnlich wie bei AgCl-Kristallen. Die Elektronen werden schrittweise aus ihren Fallen befreit und rekombinieren mit Defektelektronen, sobald die Temperatur der Kristallprobe genügend hoch ist² (Fig. 2, III – V). Das Maximum der nachfolgenden Glow-Kurve liegt in der Nähe der Stelle, an der die vorangegangene Erwärmung abgebrochen wurde.

Die optische Tilgung ($\lambda > 680 \text{ m}\mu$) führt bei dotierten Kristallen zum weitgehenden Abbau des Hauptmaximums (Fig. 3, III), während bei undotierten Kristallen meist beträchtliche Restmaxima zurückbleiben. Unter den undotierten AgBr-Kristallen gibt es vereinzelte Proben mit gehemmter Rekombination bei Rotlichtbestrahlung. Bei diesen kann das Leitfähigkeitsmaximum unter Umständen während der Bestrahlung anwachsen (wie bei AgCl-Kristallen).

Auch die elektrische Tilgung der Glow-Kurven ähnelt sehr der bei AgCl-Kristallen. Es wird auch hier die Kurvenform vielfach stark verändert (Fig. 2, II; Fig. 3, II). Manchmal verschwindet das Haupt-

maximum vollständig während der Tilgung, und die Leitfähigkeit fällt vom Dunkelleitwert bei etwa 20°K zunächst monoton ab. Diese Kurvenform ähnelt derjenigen, die von JUNG² bei undotierten AgBr-Kristallen gefunden wurde (vielleicht liegt hier eine unbeabsichtigte Tilgung während des Meßprozesses vor). Bei höheren Temperaturen bilden sich nach der Tilgung vielfach kleine Maxima aus. Der Grund dürfte wie bei AgCl-Kristallen in einer bevorzugten Entleerung der flachen Elektronenfallen zu suchen sein. Die zur elektrischen Tilgung notwendigen Feldstärken liegen oberhalb von etwa 0,5 bis 1 kV/cm;

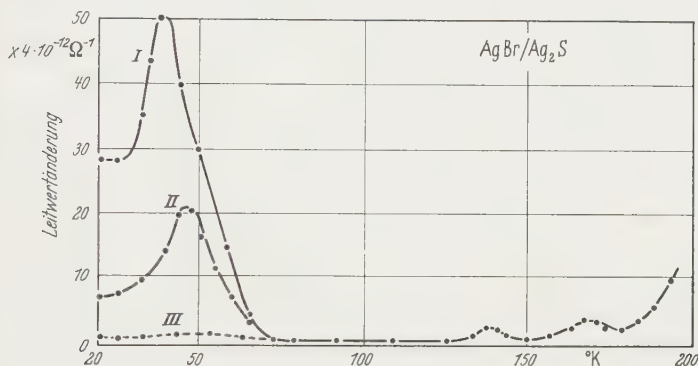


Fig. 3. Glow-Kurven eines AgBr/Ag₂S-Kristalls (0,02 Mol-%). Kurve I: Nach Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{14}$ Quanten ($\lambda \cong 436 \text{ m}\mu$); Kurve II: Nach elektrischer Tilgung 30 min 2 kV/cm; Kurve III: Nach optischer Tilgung

oberhalb 2 kV/cm konnte eine begleitende Elektrolumineszenz beobachtet werden. Der Dunkelstrom undotierter Kristalle nimmt während der Tilgung ab, konnte jedoch nicht vollständig beseitigt werden.

3. An- und Abklingen der Photoströme in AgBr-Kristallen. Bei allen untersuchten Kristallproben (AgBr, AgBr/Ag₂S, AgBr/Ag₂Se) wurden wie bei AgCl-Kristallen bei 20°K und 90°K beim Anklingen Zeiten ohne meßbare Leitwertänderungen (Latenzzeiten) beobachtet im Gegensatz zu früheren Untersuchungen^{1,2}, bei denen undotierte Kristalle ohne Latenzzeit und mit sehr geringer Trägheit auf die Bestrahlung reagierten (Fig. 4, 5). Allerdings sind die Latenzzeiten undotierter Kristalle 10- bis 100mal kürzer als die mit Ag₂S oder Ag₂Se dotierter. Erneute Bestrahlung nach einer Dunkelpause führt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit mit verkürzter oder ohne Latenzzeit und mit verminderter Trägheit. Erst eine längere Bestrahlung mit rotem Licht (bei 20°K nur bei dotierten Kristallen) oder eine vorübergehende Erwärmung der Probe führt zur teilweisen oder vollständigen Wiederherstellung der Latenzzeit und der Anfangsträgheit (Fig. 4). Bei 20°K führt eine Bestrahlung mit rotem Licht bei dotierten Kristallen zu einem starken Leitfähigkeitsanstieg und nachfolgendem schnellen Abfall der Leitfähigkeit auf den Dunkelwert; bei undotierten Kristallen

stellt sich nach längerer Bestrahlung ein Zustand ein, bei dem die Kristalle auf Bestrahlung mit rotem Licht und auf Dunkelpausen fast reversibel reagieren (Fig. 5). Auch im Dunkeln zeigen undotierte AgBr-Kristalle bei 20° K nach einer Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbaren

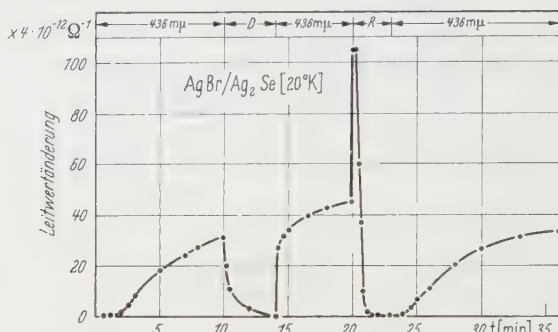


Fig. 4. An- und Abklingen eines AgBr/Ag₂Se-Kristalls bei Bestrahlung mit $5 \cdot 10^{11}$ Quanten/sec ($\lambda \cong 436 \text{ m}\mu$) und mit Rotlicht ($\lambda > 680 \text{ m}\mu$) bei 20° K (D Dunkelpause)

oder Röntgenlicht einen Leitwert, der deutlich größer ist als der ursprüngliche Dunkelleitwert². Der Dauerstrom reiner AgBr-Kristalle ist bei gleicher Vorbehandlung etwa 3- bis 5mal größer als der von AgCl-Kristallen. Bei 90° K klingen die Photoströme im Dunkeln und

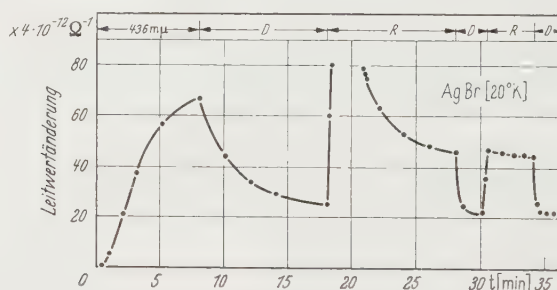


Fig. 5. An- und Abklingen eines undotierten AgBr-Kristalls bei 20° K ($\lambda \cong 436 \text{ m}\mu$) $5 \cdot 10^8$ Quanten/sec, Bezeichnungen wie bei Fig. 4

bei Bestrahlung mit Rotlicht vollständig ab; jedoch sind die Abklingzeiten undotierter Kristalle meist größer als die dotierter AgBr-Kristalle (wie bei AgCl-Kristallen⁴). Mit zunehmender Temperatur der Kristallprobe nehmen die An- und Abklingzeiten der Photoströme ab; gleichzeitig verschwindet allmählich die Latenzzeit.

III. Versuch einer Deutung der experimentellen Ergebnisse

Wie bei den AgCl-Kristallen weisen die Glow-Kurven, ihr Verhalten bei der Tilgung sowie die An- und Abklingvorgänge der Photoströme

auf die Existenz und Wirksamkeit flacher Elektronenfallen mit Bindungsenergien in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-2} eV hin. Auch hier scheint dem Hauptmaximum bei etwa 35° K ein ganzes Spektrum von Elektronentermen zu entsprechen. Daß dennoch ein Maximum in der Glow-Kurve auftritt, könnte entweder damit erklärt werden, daß die Termverteilung selbst ein Maximum besitzt, oder aber dadurch, daß sich eine mit zunehmender Bindungsenergie abnehmende Term-dichte mit der Besetzungswahrscheinlichkeit überlagert. (Analog wäre das erste Maximum der Glow-Kurven von AgCl-Kristallen zu interpretieren.)

Zur Erklärung der Rekombination in AgBr-Kristallen, besonders bei thermischer, optischer und elektrischer Tilgung der Glow-Kurven, muß wieder (nach JUNG² und wie im Zusammenhang mit den Untersuchungen an AgCl-Kristallen⁴ diskutiert wurde) eine Energieschwelle für die Rekombination der Elektronen mit den Defektelektronen angenommen werden. Bei der Deutung der optischen Tilgung muß wiederum auch mit photochemischen Prozessen sowie mit der Wirksamkeit tieferer Elektronenfallen gerechnet werden.

Da die dotierungsspezifischen Maxima bei den AgBr-Kristallen besser ausgebildet sind als bei den AgCl-Kristallen, liegt die Vermutung noch näher, daß die entsprechenden Elektronenfallen mit den primären Elektronenfängern in Zusammenhang stehen, die aus photochemischen Experimenten mit einiger Sicherheit erschlossen werden konnten.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen danke ich Herrn Professor STASIW herzlich.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Über die Statistik des Zündverzuges

Von

HANS SOHST

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

Es werden Messungen der Zündverzugszeiten in *Stickstoff* ($p\bar{d}=1000$ Torr cm, Überspannung 1 bis 5%) und *Wasserstoff* ($p\bar{d}=400$ Torr cm, Überspannung 1 bis 3%) beschrieben. Es zeigt sich mit zunehmender Fremdeinstrahlung (Zahl der pro Sekunde an der Kathode durch UV-Bestrahlung ausgelösten Elektronen $N_0 > 10^7$ El/s) eine Abweichung der Streuung gegenüber der Streuverteilung bei schwacher Einstrahlung nach v. LAUE (Wartestatistik) in Übereinstimmung mit früheren Messungen in Luft.

Die beobachtete Abweichung wird durch das Hervortreten der Statistik der Aufbauzeit (Aufbaustatistik) gegenüber der (auf Grund der starken Fremdeinstrahlung zurückgedrängten) Wartestatistik gedeutet.

Die Diskussion zeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen in Stickstoff und Wasserstoff die Nachlieferung durch Photoeffekt an der Kathode erfolgt.

Einleitung

Unter Zündverzugszeit einer Entladung versteht man die Zeit, die vom Anlegen einer Spannung an die Funkenstrecke bis zum Spannungszusammenbruch vergeht. Sie setzt sich zusammen aus der Wartezeit (vom Anlegen der Spannung bis zur Auslösung eines Elektrons — z.B. durch UV-Bestrahlung — an der Kathode) und der Aufbauzeit (vom Start des Elektrons bis zum Spannungszusammenbruch).

Messungen der Statistik der Zündverzugszeiten einer Funkenstrecke beim Anlegen einer Überspannung bestätigten bisher stets die aus der Vorstellung abgeleitete Beziehung, daß die Strecke zündet, sobald ein Elektron an der Kathode ausgelöst wird. Infolge des statistischen Charakters dieser Auslösung streut die Zündverzugszeit. Da die Aufbauzeit hierbei als konstant angenommen wird, stellt die Statistik der Zündverzugszeiten eine „Wartestatistik“ dar¹⁻⁴.

Die Messung der Verteilung der Zündverzugszeiten in Luft von FELDT und RAETHER⁵ haben jedoch ergeben, daß bei starker Bestrahlung eine andersartige Verteilung der Zündverzüge auftritt, die durch

¹ ZUBER, K.: Ann. Phys. **76**, 231 (1925).

² LAUE, M. v.: Ann. Phys. **76**, 261 (1925).

³ STRIGEL, R.: Elektrische Stoßfestigkeit. Berlin 1952.

⁴ GÄNGER, B.: Der elektrische Durchschlag von Gasen. Berlin 1953.

⁵ FELDT, W., u. H. RAETHER: Ann. Phys. **18**, 370 (1956).

das Vorhandensein einer Statistik der Aufbauzeit erklärt wird. Diese Erscheinung ist also so zu verstehen, daß bei hoher Fremdeinstrahlung ($N_0 > 10^7$ El/s) infolge der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen die Streuung der Wartezeit gegenüber der Streuung der Aufbauzeit zurücktritt und ein von der „Wartestatistik“ abweichender Verlauf der Verteilungskurven gemessen wird. Die Streuung der Aufbauzeit wird durch die statistisch streuende Zahl der zur Zündung führenden Lawinengenerationen erklärt.

Die Statistik der Zündverzugszeit setzt sich also aus zwei Komponenten zusammen, die stets beide wirksam sind. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen kann erreicht werden, daß eine der beiden Komponenten die andere überwiegt und im wesentlichen die Statistik der Zündverzugszeiten bestimmt. Bei schwacher Fremdeinstrahlung ($N_0 < 10^6$ El/s), Überspannung einige Prozent) überwiegt die Wartestatistik, bei stärkerer Einstrahlung ($N_0 > 10^7$ El/s) tritt die Aufbauzustatistik stärker hervor.

Eine Berechnung der Verteilung der Zündverzugszeiten von LEGLER⁶ ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Im folgenden werden Untersuchungen über die statistische Verteilung der Zündverzugszeiten in Stickstoff und Wasserstoff beschrieben. Es zeigt sich die gleiche Abweichung der Verteilungskurven vom Verlauf der Wartestatistik wie in Luft und wird in gleicher Weise interpretiert.

Hierzu wurde auf eine ebene Plattenfunkenstrecke, an der eine konstante Spannung U_0 (0 bis 50 kV) lag, eine Impulsspannung U_i (0 bis 15 kV) gegeben, so daß $U_0 + U_i = U_{st} + \Delta U$ war (U_{st} = statische Durchbruchspannung).

Die an der Funkenstrecke liegende Überspannung ΔU verursachte nach der Zündverzugszeit t_v den Spannungszusammenbruch. Bei jeweils fest gewählten Überspannungen wurden die Verteilungskurven der Zündverzugszeiten bei verschiedener UV-Bestrahlung der Funkenstrecke aufgenommen.

I. Apparat und Meßmethode

Die Untersuchungen wurden an der von KÖHRMANN⁷ im Institut gebauten Apparat durchgeführt.

In der Impulsschaltung wurde ein Wasserstoff-Thyratron (Type Pl 522/5c 22) verwendet, dessen maximale Anodenspannung 15 kV betrug, womit zugleich die obere Grenze der Impulsspannung U_i vorgegeben war. Die Anstiegszeit der Impulse betrug $2 \cdot 10^{-8}$ s. Für die

⁶ LEGLER, W.: Ann. Phys. **18**, 373 (1956). Siehe auch III. Internat. Kongr. über Gasentladungsphysik, Venedig 1957, Sonderband, S. 591.

⁷ KÖHRMANN, W.: Z. angew. Phys. **71**, 87 (1955). — Ann. Phys. **18**, 379 (1956).

kürzesten gemessenen Zündverzugszeiten ergaben sich Werte in der Größenordnung von einigen 10^{-6} s, während die untere Grenze der noch aufzulösenden Streuungen bei 10^{-8} s lag.

Spannungsmessung. U_0 wurde mit einem technischen Kompensator (RUHSTRAT) am Spannungsteiler $R_1/R'_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ (Fig. 1) gemessen. R_1 war ein aus Einzelwiderständen (ROSENTHAL, Chromnickeldraht, Temperaturkoeffizient $1,2 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$) aufgebauter ölgekühlter Meßwiderstand (Nennwert $20\text{ M}\Omega$), R'_1 ein Normalwiderstand von $400\ \Omega$. Mit dieser Meßanordnung konnte U_0 bei einem mittleren Wert von

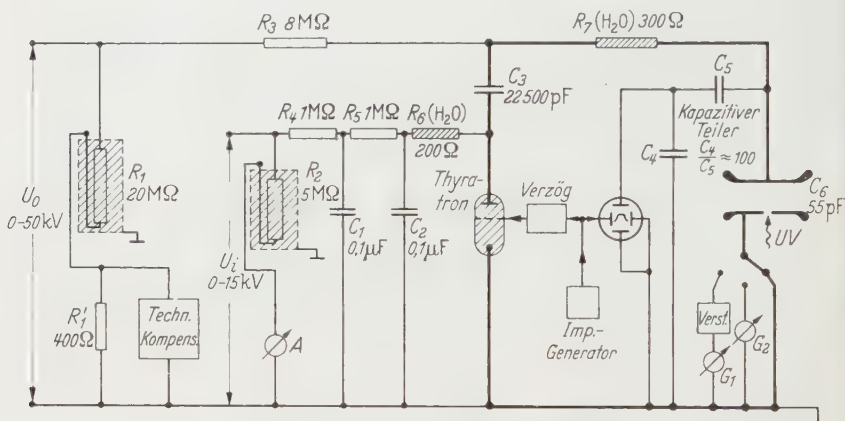


Fig. 1. Schema der Meßanordnung

25 kV auf 20 V genau gemessen werden ($8 \cdot 10^{-4}$). Temperaturabhängige Widerstandsänderungen während der Messungen hatten zur Folge, daß die U_0 -Werte mit einem maximalen Fehler von 45 V angegeben werden mußten ($1,8 \cdot 10^{-3}$).

Die Impulsspannung U_i wurde am Meßwiderstand R_2 (Nennwert $5\text{ M}\Omega$), der wie R_1 aufgebaut war, in Verbindung mit einem Milliampere-meter (Fehler bei Endausschlag $2 \cdot 10^{-3}$) gemessen. Bei einem mittleren U_i von 15 kV ergab sich ein Meßfehler von 10 V ($7 \cdot 10^{-4}$). Der maximale durch Widerstandsänderungen und durch die Instrumentgenauigkeit bedingte Fehler wurde zu $\frac{\Delta U_i}{U_i} = 3 \cdot 10^{-3}$ abgeschätzt.

Die zur Spannungsmessung notwendigen genauen Werte der Meßwiderstände und ihre Temperaturabhängigkeit wurden in einer Meßbrücke gemessen⁷.

Statische Durchbruchspannung. Die statische Durchbruchspannung wurde bei schwacher Einstrahlung ($N_0 \sim 10^4$ bis 10^5 El/s) gemessen, vgl.⁷. Eine mittlere statische Durchbruchspannung von 40 kV (Stickstoff)

konnte auf 48 V ($4,2 \cdot 10^{-3}$) genau gemessen werden. Hierbei ist der durch Widerstandsänderungen entstandene Fehler bereits berücksichtigt.

Während der Untersuchungen wurden in Stickstoff Schwankungen der statischen Durchbruchspannung bis zu maximal 120 V festgestellt, die auf Veränderungen der Kathodenoberfläche zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung dieser möglichen Schwankungen wurde der maximale Fehler der U_{st} -Werte zu $3 \cdot 10^{-3}$ abgeschätzt. Im allgemeinen konnte aber mit dem mittleren absoluten Meßfehler von $\pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ gerechnet werden. In Wasserstoff war die statische Durchbruchspannung während der Messungen konstanter, so daß mit einem maximalen Fehler von $1,5 \cdot 10^{-3}$ und einem mittleren Fehler von 10^{-3} gerechnet werden konnte.

Überspannung. Die Überspannung ist definiert als

$$\eta = \frac{\Delta U}{U_{st}} = \frac{U_0 - U_i - \delta U - U_{st}}{U_{st}}.$$

Nach Messung von U_0 , U_i und U_{st} ist die Überspannung nach dieser Definitionsgleichung bestimmt. δU ist hierbei ein Korrekturglied⁷, welches sich aus der Brennspannung U_{Th} des Thyratrons (65 V) und dem durch das Verhältnis der Umladekapazitäten $C_6/C_3 = 2,4 \cdot 10^{-3}$ bestimmten Bruchteil der Impulsspannung $C_6/C_3 \cdot U_i$ zusammensetzt: $\delta U = C_6/C_3 \times U_i + U_{Th}$. Aus den Meßfehlern der Spannungswerte ergibt sich für die Überspannung ein Fehler $\Delta\eta/\eta = \pm 0,042$; d.h. der absolute Fehler des Überspannungswertes $\eta = 0,03$ beträgt $\Delta\eta = \pm 0,0013$.

Die bereits erwähnten Änderungen der statischen Durchbruchspannung während der Messungen hatten eine Abweichung des η -Wertes vom eingestellten Wert (Nennwert) zur Folge. Durch Nachregeln der Impulsspannung nach jeweils 20 bis 50 Durchschlägen wurde die η -Änderung auf Grund einer eventuellen U_{st} -Änderung ausgeglichen, so daß der Nennwert der Überspannung wieder eingestellt war. Der hierbei mögliche η -Fehler $\Delta\eta/\eta$ (zwischen zwei Neueinstellungen) liegt bei Berücksichtigung der U_{st} -Änderung zwischen 0,04 und 0,09; so besitzt z.B. ein η von 0,03 einen maximalen Fehler $\Delta\eta = \pm 0,003$.

Elektroden. Die Elektroden besaßen einen Durchmesser von 200 mm. Zur Erzielung eines möglichst homogenen Feldes war der Rand der Elektroden als Rogowski-Profil ausgebildet. Die Kathode bestand aus Kupfer, die Anode aus V 4 M-Stahl mit zentralem, durchbohrten (19 Löcher, 1 mm \varnothing) Einsatz, um die UV-Einstrahlung senkrecht zur Kathodenoberfläche vornehmen zu können (Plattenabstand $d = 2$ cm).

Die Gasentladungsapparatur war nicht ausheizbar. Vor den Messungen wurden die Elektroden mit einem Poliermittel poliert und in einem fettlösenden Mittel (Äther, Trichloräthylen) gespült.

Die Elektroden galten als gereinigt, wenn die Oberfläche nach Verdunsten des Lösungsmittels visuell „blank“ erschien und keine Staub- oder Schmutzpartikel sowie Rückstände des Poliermittels auf der Oberfläche hafteten.

In der Entladungsapparatur wurden die Elektrodenoberflächen bei einigen Torr des zu untersuchenden Gases mit einer Glimmentladung abgebrannt (negative Spannung an der Kathode, Stromstärke etwa 1 mA), wobei der Gasraum zwischendurch mehrmals mit dem Prüfgas durchgespült wurde.

Gase. Die Gase — Stickstoff und Wasserstoff — wurden Stahlflaschen entnommen und besaßen nach Angaben des Herstellers Verunreinigungen, die noch unterhalb der folgenden Werte lagen. Stickstoff: 0,02% Sauerstoff und 0,008% Wasserstoff; Wasserstoff: 0,02% Sauerstoff und 0,08% Stickstoff.

Um den Gasen eventuell vorhandene Dämpfe insbesondere Wasserdampfreste zu entziehen, wurden sie beim Beschicken des Rezipienten über ein mit Silikagel gefülltes Trockenrohr und eine Kühlfalle (Kühlmittel: feste Kohlensäure und Spiritus) geleitet.

Photoelektronenstrom J . Der Photoelektronenstrom J wurde mit einem Gleichstromverstärker (Knick-Verstärker, Verstärkungsfaktor 10^5) verstärkt und mit einem Spiegelgalvanometer ($6 \cdot 10^{-6}$ A/mm) gemessen. Ein zwischengeschalteter Empfindlichkeitsregler ermöglichte Strommessungen im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-8} A.

Der Primärelektronenstrom J_0 selbst konnte auf zwei Arten bestimmt werden:

- a) aus der Strom-Spannungscharakteristik der Entladungsstrecke,
- b) durch Rechnungen nach der Formel

$$J = J_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \mu}$$

mit

$$\mu = \gamma(e^{\alpha d} - 1); \quad \gamma \approx e^{-(\alpha d)_{st}} *$$

Nach a) legt man durch den Wendepunkt der Charakteristik (Fig. 2) die Tangente, bringt diese zum Schnitt mit der Geraden $U_0 = U_{st}$ und definiert als J_0 -Wert den Mittelwert aus den Stromwerten im Wendepunkt und im Schnittpunkt der Tangente mit der Geraden. Nach dieser Methode bestimmte J_0 -Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den nach b) berechneten Werten überein. Die zur

* Der Index „st“ gibt die betreffenden Werte beim statischen Durchbruch an.

Berechnung notwendigen α -Werte wurden den Arbeiten ⁸ für Stickstoff und ⁹ für Wasserstoff entnommen.

Die Veränderung der Einstrahlung, d.h. der J_0 - bzw. N_0 (Zahl der Primärelektronen pro s)-Werte, erfolgte durch Einbringung von Blenden in den Strahlengang des UV-Lichtes.

Die Blendwirkung wurde durch J_0 -Messungen ermittelt und durch einen Abblendungsfaktor (Genauigkeit 20 bis 30%) gekennzeichnet, der sich aus dem J_0 -Verhältnis beinichtabgeblendeter und abgeblendeter Strahlungsquelle ergab.

Durch wiederholte Kontrollmessungen des Primärelektronenstromes (nach jeweils 20 bis 50 Durchschlägen) und des UV-Lampenstromes sollten Meßgenauigkeiten weitgehend ausgeschaltet werden, die durch räumliche oder zeitliche Intensitätsschwankungen im ausgeblendeten Bereich der Strahlungsquelle oder kathodisch bedingte J_0 -Änderungen hervorgerufen wurden.

Ergaben die Kontrollmessungen eine Zu- oder Abnahme des J_0 -Wertes, so wurde aus der Änderung gegenüber dem Ausgangswert zusammen mit dem absoluten Meßfehler auf den möglichen maximalen N_0 -Fehler geschlossen. Im allgemeinen mußte für ihn ein Wert von 0,2 bis 0,3 angenommen werden, d.h. z.B. für $N_0 = 2 \cdot 10^7$ El/s ergibt sich $\Delta N_0 = \pm 0,6 \cdot 10^7$ El/s.

Zeitmessung. Zur Messung der Zündverzugszeiten wurde der Spannungsverlauf an der Funkenstrecke mit dem AEG-Stoßspannungszillographen in Verbindung mit einer Kamera (Robot) photographisch

⁸ DUTTON, J., S.C. HAYDON u. F. LLEWELLYN JONES: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 213 (1952). — DE BITETTO, D. J., u. L.H. FISHER: Phys. Rev. **104**, 1213 (1956).

⁹ ROSE, D. J., DE BITETTO u. L.H. FISHER: Nature, Lond. **177**, 945 (1956). — CROMPTON, R. W., J. DUTTON u. S.C. HAYDON: Proc. Phys. Soc. Lond. B **2**, 69 (1956). — HOPWOOD, W., N. J. PEACOCK u. A. WILKES: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **334**, 235 (1956).

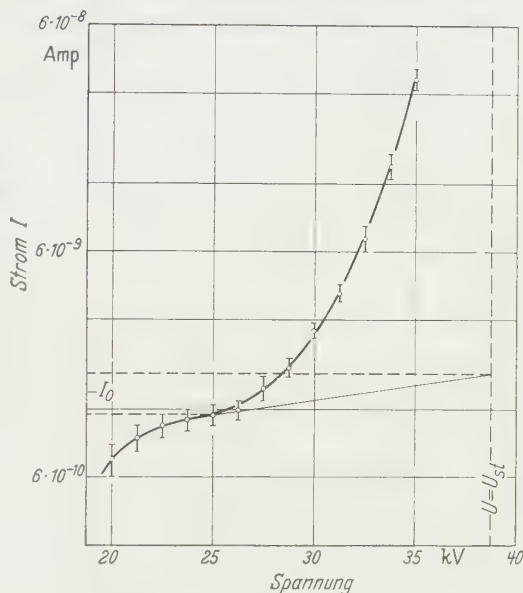


Fig. 2. Strom-Spannungs-Charakteristik der Entladungsstrecke bei Bestrahlung. Bestimmung des Primärelektronenstromes J_0

registriert. Eine Reihe charakteristischer Spannungszoszillogramme zeigt die Fig. 3. Die Anstiege der Impulse mußten aus reproduktionstechnischen Gründen nachgezeichnet werden. Gleichzeitig vermittelt die Figur einen Eindruck von der Streuungszunahme mit abnehmender Einstrahlung.

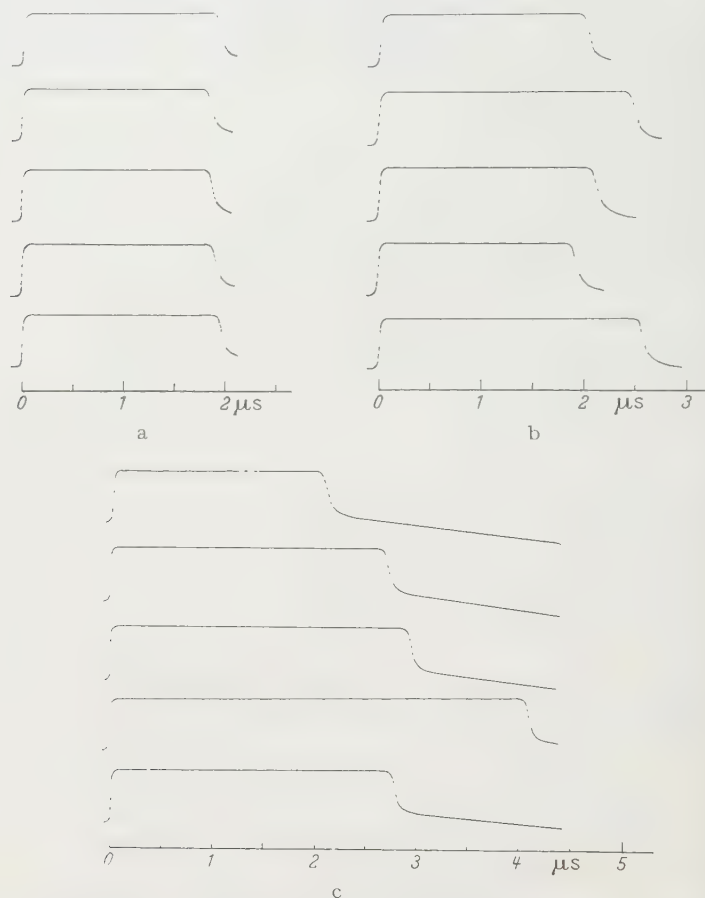


Fig. 3 a—c. Oszillogramm des Spannungsverlaufes bei verschiedener Bestrahlung (N_0). Stickstoff, $p d = 1000$ Torr · cm, Überspannung: $\eta = 0,03$ und folgende N_0 -Werte: a $8 \cdot 10^7$, b 10^7 , c $3 \cdot 10^6$ EI/s. Die Oszillogramme zeigen, daß mit abnehmender Bestrahlung die Streuung des Zündverzuges zunimmt (vgl. Fig. 5).

Durch Einschaltung eines Differenziergliedes ($R = 20$ bis 100Ω parallel zu C_4 , vgl. Fig. 1) erhält man Impulse der in Fig. 4 dargestellten Art.

Die Impulslängen bzw. Abstände zwischen den Extrema wurden ausgemessen und mittels ebenfalls registrierter sinusförmiger Eichoszillogramme in Zeiteinheiten umgerechnet.

Das Auswerteverfahren gestattete eine Zeitauflösung von 10^{-8} s. Die relative Genauigkeit der Zeitmessung betrug 0,01 d.h. eine Zündverzugszeit von 10^{-6} s konnte auf $\pm 10^{-8}$ s genau bestimmt werden.

Ein weiteres Verfahren, bei dem die Hauptzeitablenkung eines Oszillographen (Tektronix 540) so stark verzögert wurde, daß nur die Spannungszusammenbrüche auf dem Bildschirm erschienen, konnte mit Erfolg angewandt werden.

Dazu muß die Verzögerung hinreichend genau bekannt und ihre Konstanz während der Messungen gesichert sein, um die Lage des Zeitnullpunktes zu fixieren.

Kontrollmessungen zeigten, daß der zeitliche Nullpunkt in einem Zeitintervall von $\pm 10^{-8}$ s festlag. Aus der am Oszillographen eingestellten Verzögerung konnte die absolute Gesamtverzugszeit berechnet werden.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil (insbesondere bei langen Aufbauzeiten, d. h. 10^{-6} bis 10^{-5} s und schwachen Streuungen von 10^{-8} bis 10^{-7} s), daß für den gesamten zu beobachtenden Streubereich bei geeigneter Wahl der Verzögerung und der Zeitablenkung der ganze Bildschirm zur Verfügung steht. Gegenüber dem ersten Verfahren erzielt man eine zwei- bis dreimal größere relative Meßgenauigkeit.

Die statistischen Untersuchungen wurden jedoch noch nach der ersten Methode durchgeführt, während für die Messungen der Aufbauzeit in Abhängigkeit von der Einstrahlung und Überspannung die letztere angewandt wurde.

II. Ergebnisse

1. Statistische Untersuchungen der Zündverzugszeiten

Die statistischen Untersuchungen ergaben Meßkurven der in den Fig. 5, 6 und 7 dargestellten Art. Auf der Abszisse sind die gemessenen Zündverzugszeiten aufgetragen auf der Ordinate in logarithmischem Maßstab das Verhältnis n_t/n_0 der zur Zeit t noch nicht gezündeten n_t zur Gesamtzahl n_0 aller gezündeten Entladungen.

Die den einzelnen Statistiken zuzuordnenden Parameterwerte entnimmt man den Bildunterschriften.

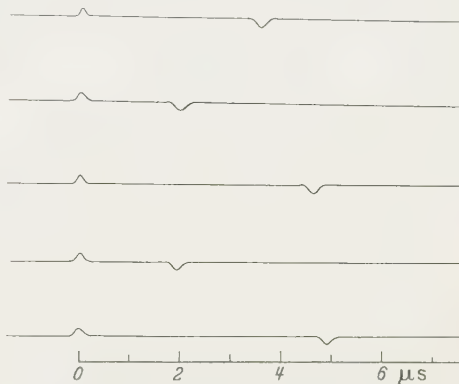


Fig. 4. Differenzierte Spannungsimpulse

Die bei schwacher Einstrahlung aufgenommenen Treppenkurven a) sind im Grenzfall bei idealstatistischer Verteilung als Geraden zu interpretieren. Demzufolge können sie als Verteilung angesehen werden, die

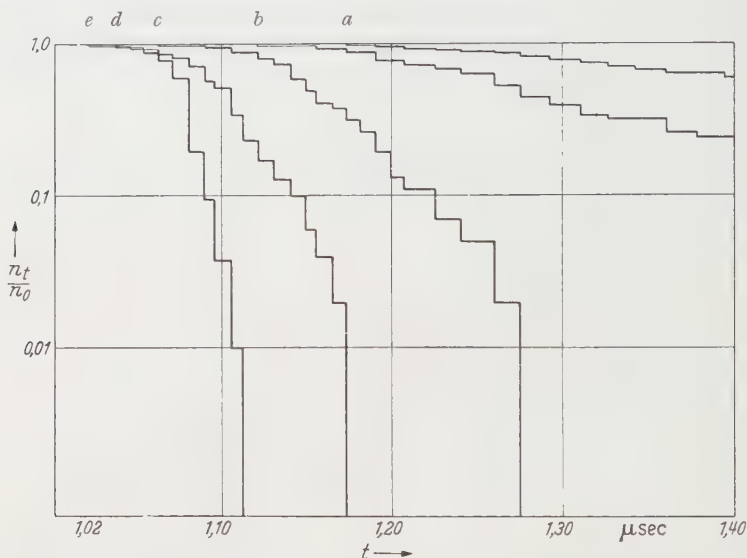


Fig. 5. Übergang der „Wartestatistik“ in die „Aufbaustatistik“ für Stickstoff. Überspannung $\eta=0,047$; N_0 -Werte a $3 \cdot 10^6$, b $5 \cdot 10^6$, c $4,9 \cdot 10^7$, d $8,2 \cdot 10^7$, e $1,3 \cdot 10^8$ El/s

überwiegend durch die „Wartestatistik“ der Primärelektronen bestimmt sind. Mit zunehmender Fremdeinstrahlung zeigen die Meßkurven einen

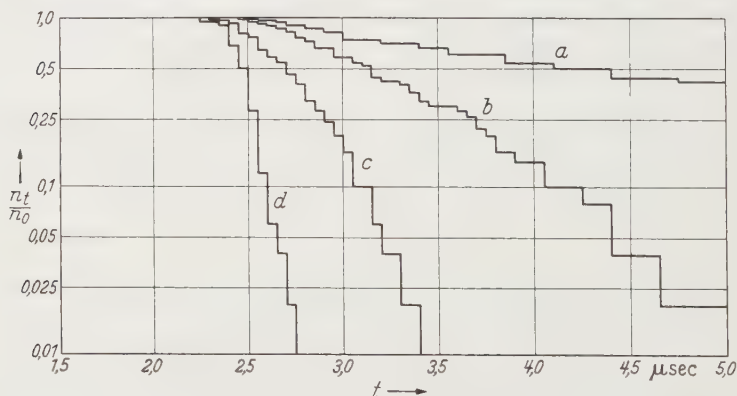


Fig. 6. Übergang der „Wartestatistik“ in die „Aufbaustatistik“ für Stickstoff. Überspannung $\eta=0,028$; N_0 -Werte a $7,4 \cdot 10^6$, b $2,8 \cdot 10^6$, c $9,6 \cdot 10^6$, d $9,8 \cdot 10^7$ El/s

Verlauf, der im Grenzfall nicht mehr durch eine Gerade wiedergegeben werden kann, sondern durch eine in ihrem oberen Teil konvex nach oben gekrümmte Kurve dargestellt werden muß. Gleichzeitig wird

mit zunehmender Fremdeinstrahlung ein Rückgang der kürzesten gemessenen Zündverzugszeiten beobachtet.

Gemäß der in der Einleitung kurz dargelegten physikalischen Vorstellung wird die Krümmung der gemessenen Kurven durch das Vorhandensein einer Statistik der Aufbauzeit erklärt, die erst jetzt nach Unterdrückung der Wartestatistik in meßbarer Größe neben der nur noch schwachen Wartestatistik hervortritt. Daß es sich bei der Krümmung um einen echten Effekt handelt und nicht etwa um Abweichungen, die durch Inkonstanz der Parameter (Zahl der Primärelektronen, Über-

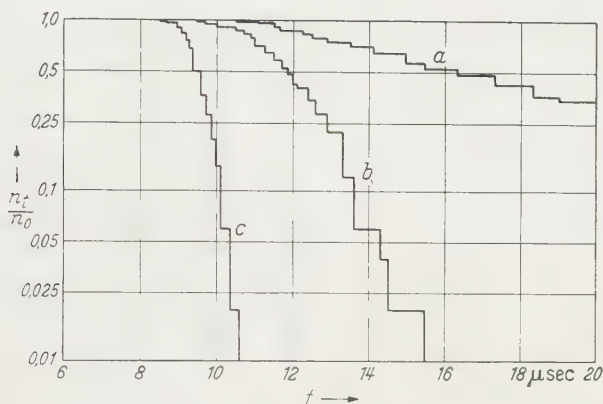


Fig. 7. Übergang der „Wartestatistik“ in die „Aufbaustatistik“ für Wasserstoff. Überspannung $\eta=0,012$; N_0 -Werte $a \ 4 \cdot 10^5$, $b \ 2 \cdot 10^5$, $c \ 10^5$ El/s

spannung) bedingt sind, wurde daraus geschlossen, daß die zu einer Deutung in diesem Sinne notwendigen Änderungen der Fremdeinstrahlung $\frac{\Delta N_0}{N_0} \approx 1$ und der Überspannung $\frac{\Delta \eta}{\eta} \approx 0,34$ während der Messungen betragen müßten. Die möglichen Meßfehler und festgestellten Änderungen der N_0 -Werte bzw. der Überspannung η betragen aber nur $\frac{\Delta N_0}{N_0} = 0,30$ bzw. $\frac{\Delta \eta}{\eta} = 0,09$ (maximaler Überspannungsfehler). Eine Diskussion der mittleren Streuzeiten (vgl. Kapitel III) zeigt ferner, daß die gemessenen Verteilungskurven bei starker Fremdeinstrahlung durch ein anderes statistisches Gesetz als das der Wartestatistik beschrieben werden müssen.

2. Die Aufbauzeit in Abhängigkeit von der Fremdeinstrahlung

Um die Abhängigkeit der Aufbauzeit von der Fremdeinstrahlung unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen näher zu untersuchen, wurden in Wasserstoff Aufbauzeiten in Abhängigkeit von der Zahl der Primärelektronen N_0 bei verschiedenen Überspannungen

gemessen. Fig. 8 zeigt eine Schar von Meßkurven, in der die Überspannung als Scharparameter auftritt. Die Meßpunkte wurden durch Mittelwertbildung aus je 10 gemessenen Zündverzugszeiten erhalten. Daß es sich bei diesen Zeiten bereits um Aufbauzeiten handelt, zumindest aber um Zündverzugszeiten, deren Hauptanteil von der Aufbauzeit herrührt, wurde daraus geschlossen, daß bei Fremdeinstrahlungsintensitäten mit

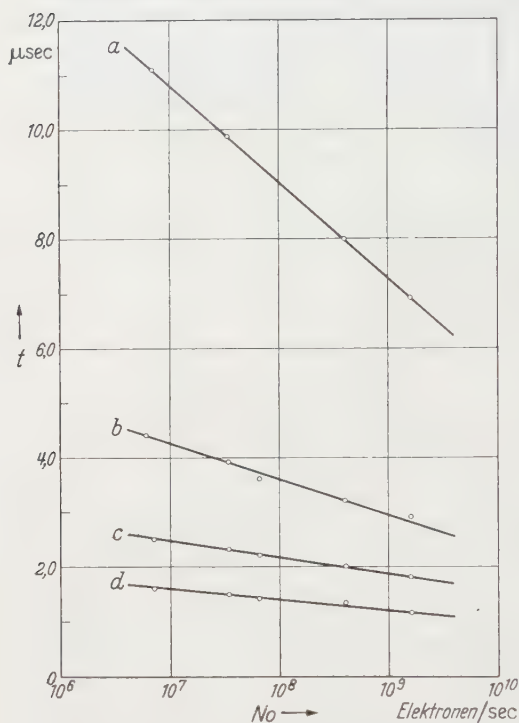


Fig. 8. Ergebnisse von Aufbauzeitmessungen in Wasserstoff in Abhängigkeit von der Einstrahlung bei verschiedenen Überspannungen $a \eta_1=0,011$, $b \eta_1=0,031$, $c \eta_1=0,051$, $d \eta_1=0,071$. $p d = 400$ Torr cm

$N_0 > 10^7$ El/s und einige Prozent Überspannung die in Wasserstoff aufgenommenen Statistiken den Charakter von Aufbaustatistiken zeigten. Die Streuungen der gemessenen Zeiten lagen je nach Einstrahlung und Überspannung in der Größenordnung einiger 10^{-8} bis 10^{-7} s.

Die Meßpunkte liegen so, daß man bei halblogarithmischer Darstellung durch sie eine Gerade hindurchlegen kann.

Ein qualitativ ähnlicher Zusammenhang zwischen Aufbauzeit und Fremdeinstrahlung wurde auch von SCHADE¹⁰ bereits bei seinen Untersuchungen über die Aufbauzeit einer Glimmentladung (Neon) gefunden.

Der Rückgang der Aufbauzeit mit zunehmender Fremdeinstrahlung kann als Verstärkung der Nachlieferung

während des Aufbaus der Entladung gedeutet werden. Bei einem N_0 -Wert von 10^7 El/s und einem Generationsabstand von 1 bis $2 \cdot 10^{-7}$ s wird bereits im Mittel in jeder Generation zusätzlich ein Startelektron ausgelöst, dieses erhöht die Lawinenzahl einer Generation und bewirkt das schnellere Erreichen der Instabilität der Entladung.

3. Die Aufbauzeit in Abhängigkeit von der Überspannung

Die Fig. 9 zeigt die Meßkurven für Stickstoff a) und Wasserstoff b) in doppellogarithmischer Darstellung. Aus ihrer Geradlinigkeit (in der

¹⁰ SCHADE, R.: Z. techn. Phys. **17**, 391 (1936).

(vorliegenden Darstellung) wurde auf einen Zusammenhang zwischen der Aufbauzeit T_A und der Überspannung in der Form $T_A = \text{const.}/\eta$ geschlossen. Der Zahlenwert der Konstanten beträgt für Stickstoff etwa $5 \cdot 10^{-8}$ und für Wasserstoff $9 \cdot 10^{-8}$. Diese Abhängigkeit ist schon früher wiederholt gemessen worden (vgl. z.B. 4).

Man entnimmt diesen Messungen im Zusammenhang mit den Messungen über die Abhängigkeit der Aufbauzeit von der Fremdeinstrahlung, daß Angaben über die Aufbauzeit nur dann Wert haben, wenn beide Parameter, die Überspannung und die Fremdeinstrahlung (z.B. durch Angabe der Primärelektronenzahl N_0) bekannt sind.

III. Diskussion der Ergebnisse

Da der Schwerpunkt bei den statistischen Untersuchungen lag, soll hier nur eine Diskussion dieser Messungen durchgeführt werden.

An Hand einer dem Experiment zugänglichen Größe nämlich der mittleren Streuung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (t_i - \bar{t})^2}$$

soll zunächst gezeigt werden, daß die gemessenen Kurven nicht nur qualitativ (Krümmung), sondern auch quantitativ von den bisher gemessenen Wartestatistiken abweichen.

Dazu wird aus den gemessenen Zündverzugszeiten die mittlere Streuung σ_A berechnet und mit der mittleren Streuung σ_W der Wartestatistik verglichen. σ_W wurde hierzu aus der Zahl der Primärelektronen N_0 und der Zündwahrscheinlichkeit $p_0 = 1 - 1/\mu$ nach der Beziehung $1/\sigma_W = N_0(1 - 1/\mu)$ berechnet.

Gehorchen die gemessenen Zündverzugszeiten dem Gesetz der Wartestatistik, so müßte zwischen den nach der Definitionsgleichung und den aus den N_0 - und μ -Werten berechneten mittleren Streuungen innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung bestehen. In der folgenden Tabelle sind die mittleren Streuungen σ_A , σ_W und ihr Verhältnis σ_A/σ_W zu den Meßkurven der Fig. 7 (Wasserstoff; $p_d = 400$; $\eta = 0,012$; $\mu = 1,5$) mit Angabe der absoluten Fehler zusammengestellt.

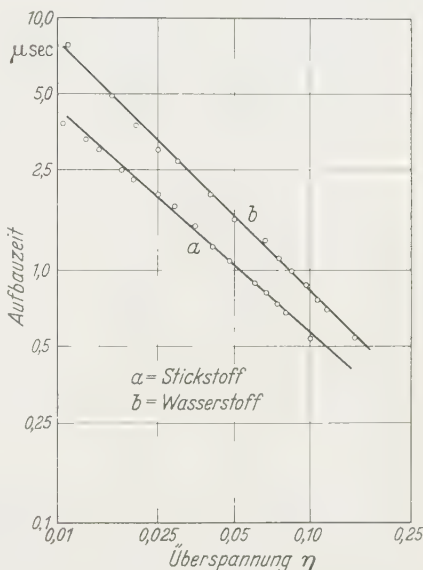


Fig. 9. Abhängigkeit der Aufbauzeit von der Überspannung in Stickstoff (a), $p_d = 1000$ Torr cm, $N_0 = 3 \cdot 10^7$ El/s und Wasserstoff (b), $p_d = 400$ Torr cm, $N_0 = 10^8$ El/s

Man erkennt, daß für die bei schwacher Fremdeinstrahlung gemessene Kurve das Verhältnis σ_A/σ_W in guter Näherung $= 1$ ist. Mit zunehmender Fremdeinstrahlung weicht σ_A/σ_W immer stärker von 1 ab. Die Abweichung liegt in einer Größenordnung, die nicht mehr durch Meßfehler erklärt werden kann. Diese Abweichung mit zunehmender Fremdeinstrahlung findet man bei sämtlichen Meßkurven. Es muß daraus der Schluß gezogen werden, daß bei höherer Fremdeinstrahlung ein anderes statistisches Gesetz zur Beschreibung der gemessenen Verteilungskurven herangezogen werden muß.

Das Verhältnis der Streuungen σ_A/σ_W kann noch in etwas andere Weise interpretiert werden. Da $1/\sigma_W = N_0(1 - 1/\mu)$ ist, kann auch geschrieben werden: $z = \sigma_A/\sigma_W = \sigma_A \cdot N_0(1 - 1/\mu)$. z gibt dann etwa die

Tabelle

N_0 El/s	$4 \cdot 10^5 \pm 0,6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6 \pm 0,3 \cdot 10^6$	$10^7 \pm 0,2 \cdot 10^7$
σ_W s	$7,5 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7} \pm 10^{-7}$	$10^{-7} \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$
σ_A s	$6 \cdot 10^{-6} \pm 1,4 \cdot 10^{-7}$	$12,4 \cdot 10^{-7} \pm 0,7 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7} \pm 0,4 \cdot 10^{-7}$
σ_A/σ_W	$0,8 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,7$	$4,3 \pm 1,3$

Zahl der im Zeitintervall σ_A an der Kathode ausgelösten zündfähigen Primärelektronen an. Die Meßergebnisse zeigen, daß etwa für $z=2$ sowohl in Wasserstoff als auch in Stickstoff der Übergang von der „Wartestatistik“ in die „Aufbaustatistik“ beginnt.

Wie mit zunehmender Fremdeinstrahlung die Streuung der Wartezeit zurückgeht, wird bei weiterer Steigerung der Bestrahlung ($N_0 > 10^8$ El/s) auch die Streuung der Aufbauzeit zurückgedrängt: Bei $N_0 \sim 10^9$ El/s und einer Überspannung $\eta=0,05$ beträgt sowohl in Stickstoff als Wasserstoff die mittlere Streuung 10^{-8} s, das entspricht bei einer Aufbauzeit von $1 \mu\text{sec}$ einer relativen Streuung von etwa 0,01. Wird die Fremdeinstrahlung (bei gleicher Überspannung) weiter erhöht, kann die Streuung mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-8} s nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit aufgelöst werden. Bei einer Überspannung von 0,01 wird in beiden Gasen die Grenze des Auflösungsvermögens der hier verwendeten Apparatur bei $N_0 \sim 10^{10}$ El/s erreicht. Bei Untersuchungen im Überspannungsbereich 0,01 bis 0,05 ist der günstigste Einstrahlungsbereich einige 10^6 bis 10^8 El/s.

Stellt man einen Vergleich der in Stickstoff und Wasserstoff gemessenen mit den theoretisch ermittelten Verteilungskurven⁶ an, so findet man innerhalb der Meßgenauigkeit befriedigende Übereinstimmung, wenn man mit einer kritischen Lawinenzahl von 10^7 und einem mittleren Generationsabstand $\tau_0 = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ s in Stickstoff und $\tau_0 = (3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$ s in Wasserstoff rechnet. Die Fig. 10 und 11 zeigen

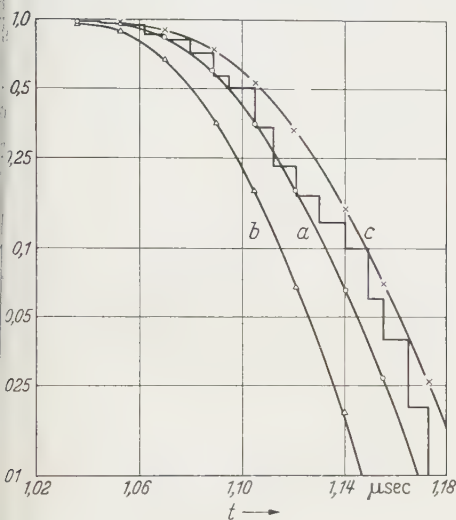


Fig. 10

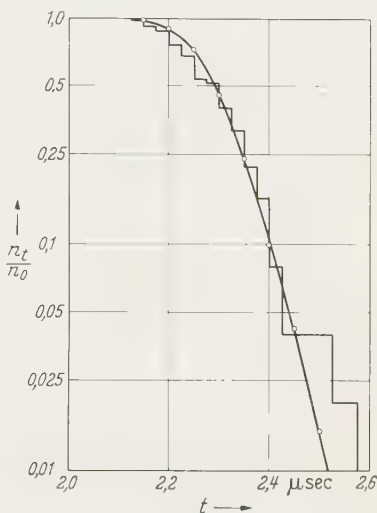


Fig. 11

Fig. 10. Vergleich einer gemessenen Aufbaustatistik (Treppenkurve) mit einer theoretischen Verteilungskurve (a) in Stickstoff. $p d = 1000$ Torr cm, Überspannung $\eta = 0,047$, $N_0 = 6,7 \cdot 10^7$ El/s. Die Kurven (b) und (c) geben den Schwankungsbereich der theoretischen Kurven an, wenn man eine N_0 -Änderung von 0,20 berücksichtigt (N_0 = Anzahl der ausgelösten Elektronen/sec)

Fig. 11. Vergleich einer in Wasserstoff gemessenen Aufbaustatistik mit einer theoretischen Kurve. $p d = 1000$ Torr cm; Überspannung $\eta = 0,046$; $N_0 = 2 \cdot 10^7$ El/s

gemessene und errechnete Verteilungskurven in Stickstoff bzw. Wasserstoff. Die Kurven b und c in Fig. 10 geben den Schwankungsbereich der theoretischen Kurven an, wenn man eine Änderung der Bestrahlung (N_0 -Wert) von $\pm 20\%$ berücksichtigt, wie sie dem experimentellen Fehler entspricht.

Bei Nachlieferung durch Photoeffekt an der Kathode müßten die Generationsabstände größenordnungsmäßig mit den Elektronenlaufzeiten übereinstimmen. Errechnet man aus den Generationsabständen die Elektronendriftgeschwindigkeiten, so erhält man bei einem Plattenabstand von 2 cm in Stickstoff $v_- = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^7$ cm/s und in Wasserstoff $v_- = (0,66 \pm 0,22) \cdot 10^7$ cm/s. Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit den aus Nebelkammermessungen gewonnenen

Werten¹¹. Hieraus wird geschlossen, daß die Nachlieferung durch katodischen Photoeffekt erfolgte.

Abschließend läßt sich sagen: Bei Überspannungen von einigen Prozent (0,01 bis 0,05) wird die Abweichung der Statistik der Zündverzugszeiten von der Wartestatistik mit einer Apparatur, die ein Zeitauflösungsvermögen von 10^{-8} s hat, im Fremdeinstrahlungsbereich von einigen 10^6 bis 10^8 El/s in den Gasen Stickstoff und Wasserstoff festgestellt.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik in Hamburg angefertigt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für die Themenstellung und sein Interesse am Fortgang der Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. W. KÖHRMANN für seine Ratschläge und Diskussionen.

¹¹ RAETHER, H.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **22**, 77 (1948).

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Messung der Intensitäten von elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen mit einer Gegenfeldanordnung*

Von

M. HORSTMANN, G. MEYER und H. RAETHER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Februar 1959)

A retarding field apparatus for the measurement of angular and energy distributions of scattered electrons (15 to 50 keV) is described. The apparatus was used for investigations into the influence of crystal size and electron energy on the elastically scattered intensity in Debye-Scherrer-diagrams of aluminium. The results are discussed with respect to the dynamical and kinematical theory. It proves, that the kinematical theory does not hold for crystallites of 100 Å thickness or more.

Einleitung

Wenn schnelle Elektronen eine dünne Festkörperschicht durchlaufen, können sie elastisch und unelastisch gestreut werden. Eine eingehende Untersuchung der Elektronenstreuung erfordert eine Trennung dieser verschiedenen Streuanteile. Zu diesem Zweck wurde eine Gegenfeldanordnung entwickelt, die es gestattet, Energie- sowie Winkelverteilungen gestreuter Elektronen zu messen.

Mit einer solchen Apparatur kann durch Analyse des Streudiagramms die Wechselwirkung der schnellen Elektronen mit dem Festkörper näher untersucht werden. So lassen sich z.B. durch Messung der Interferenzintensitäten im elastischen Streudiagramm Aussagen über die Gültigkeitsgrenzen der Bornschen Näherung bzw. der daraus folgenden kinematischen Streuformel ableiten; diese sind für Fragen der Strukturbestimmung mit Elektroneninterferenzen von Bedeutung. Ferner läßt sich die Frage nach der Ursache des kontinuierlichen elastischen Untergrundes bearbeiten, der vielleicht zum Teil durch Störungen des Kristallgitters bedingt ist. Andererseits kann die unelastische Streuung näher untersucht werden: Zum Beispiel die Intensitäts- und Winkelverteilung der Energieverluste sowie der Anteil der unelastischen Streuung an Interferenzerscheinungen wie den Kikuchi-Linien.

* Vorgetragen auf dem IV. Int. Kongr. f. Elektronenmikroskopie in Berlin (Sept. 1958).

Meßanordnung

Das Schema der Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Elektronen werden in einem üblichen Strahlerzeugungssystem auf 15 bis 50 keV beschleunigt. Aus diesem Elektronenbündel wird durch zwei Aperturblenden ein Strahl mit einem Öffnungswinkel von $2\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ rad ausgeblendet. Die Strombelastung des Objektes liegt unter $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Aus der Elektronen-Streuverteilung hinter dem Objekt wird durch eine Meßblende ein Strahl ausgesondert, der das Gegenfeld durchläuft.

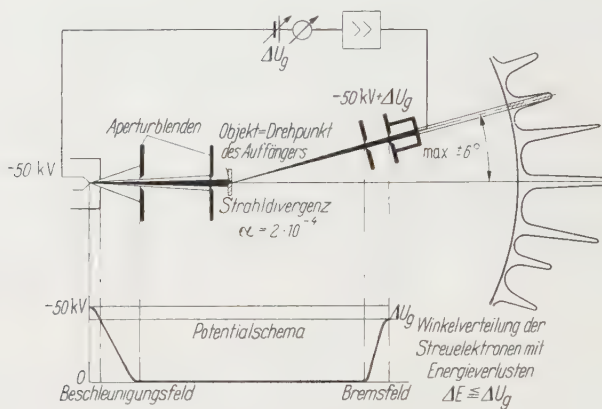


Fig. 1. Schema der Gegenfeldanordnung

Die Gegenfeldanordnung^{1,2} besteht aus einer auf Erdpotential befindlichen Elektrode und der Brems Elektrode, die etwa auf Kathodenpotential liegt. Das Potential dieser Brems Elektrode kann durch eine variable Zusatzspannung ΔU_g gegenüber dem Kathodenpotential verändert werden. Die Elektronen, deren Energie ausreicht, um das jeweils eingestellte Bremspotential zu überwinden, gelangen durch die Brems Elektrode hindurch in einen Faraday-Käfig. Der Käfigstrom wird durch einen Gleichstromverstärker verstärkt und mit einem Galvanometer gemessen. Die Nullpunktsunruhe des Gleichstromverstärkers beträgt etwa $1 \cdot 10^{-14}$ A. Durch Variation des Bremspotentials kann das integrale Energiespektrum bei verschiedenen Streuwinkeln aufgenommen werden. Da sich Hochspannungsschwankungen in gleicher Weise auf das Potential der Kathode und das Potential der Brems Elektrode auswirken, ist die Energieanalyse im Gegenfeld unabhängig von der Konstanz der Hochspannungsanlage. Die Energieauflösung ist praktisch nur durch die

¹ HABERSTROH, G., u. H. RAETHER: Naturwiss. **42**, 531 (1955). — HABERSTROH, G.: Z. Physik **145**, 20 (1956).

² MEYER, G.: Z. Physik **148**, 61 (1957).

Energiebreite des Primärstrahles bedingt und beträgt bei dem von uns verwendeten Strahlerzeugungssystem etwa $0,8 \text{ eV}^3$.

Zur Messung der Winkelverteilung in Streudiagrammen kann bei fester Gegenspannung ($\Delta U_g = \text{const}$) die Gegenfeldanordnung mit konstanter Geschwindigkeit auf einer Kugelschale um das Objekt geschwenkt werden. Synchron mit dieser Schwenkbewegung wird der Aufwinderstrom photographisch registriert. Es kann ein Winkelbereich von $\pm 0,1 \text{ rad}$ überstrichen werden, der genügt, um praktisch alle Interferenzen zu erfassen. Das Winkelauflösungsvermögen der Anlage beträgt etwa $4 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$.

Durch die Einstellzeit des Galvanometers wird die Registriergeschwindigkeit begrenzt. So beträgt die Zeit zum Durchfahren eines Debye-Scherrer-Diagramms mit scharfen Ringen von 0 bis $0,1 \text{ rad}$ etwa 10 min. Deshalb war es nötig, Schwankungen der Hochspannung zu vermeiden und die Intensität des Primärstrahles hinreichend gut zu stabilisieren. Um die Veränderung des Objektes durch aufwachsende Fremdschichten während der Meßzeit zu verhindern, wurde die Umgebung des Objektes mit flüssiger Luft gekühlt⁴.

Diesen Schwierigkeiten stehen folgende Vorteile der Apparatur gegenüber:

1. Durch Abfiltern der unelastisch gestreuten Elektronen bietet sich die Möglichkeit, die rein elastische Elektronenstreuung zu untersuchen.
2. Im Vergleich zum photographischen Verfahren ist die Intensitätsmessung wesentlich einfacher und genauer und darüber hinaus unabhängig von der Beschleunigungsspannung.

Messungen und Ergebnisse

Wir haben zunächst mit dieser Gegenfeldanlage die Interferenzintensitäten an polykristallinen Aluminiumfolien gemessen. Das Debye-Scherrer-Diagramm wurde in einer festen Radialrichtung (von 0 bis $0,1 \text{ rad}$) abgetastet. Die Fig. 2 zeigt die Registrierung eines Streudiagramms einer mit 44 keV -Elektronen durchstrahlten polykristallinen Aluminiumfolie. Die obere Registrierkurve (a) stellt das praktisch ungefilterte Streudiagramm ($\Delta U_g = +250 \text{ V}$) dar. Die mittlere Registrierkurve (b) gibt die mit $\Delta U_g = +2,4 \text{ V}$ gefilterte, d. h. die elastische Streuverteilung wieder. Man erkennt deutlich im elastischen Streudiagramm den größeren Kontrast der Ringe und im ungefilterten Diagramm

³ BOERSCH, H.: Z. Physik **139**, 115 (1954).

⁴ LEISEGANG, S.: Handbuch der Physik (FLÜGGE), Bd. XXXIII, S. 512. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

die starke Untergrundintensität in der Nähe des Primärstrahles. Bemerkenswert ist der kontinuierliche Untergrund im elastischen Streudiagramm⁵. Untersuchungen über dessen Ursache sind im Gange.

Die rein unelastische Streuverteilung kann durch graphische Differenzbildung zweier mit verschiedenen Gegenspannungen gefilterter Streubilder erhalten werden. So ist Fig. 2c gewonnen. Sie zeigt die Winkelverteilung der Elektronen, die den ersten charakteristischen

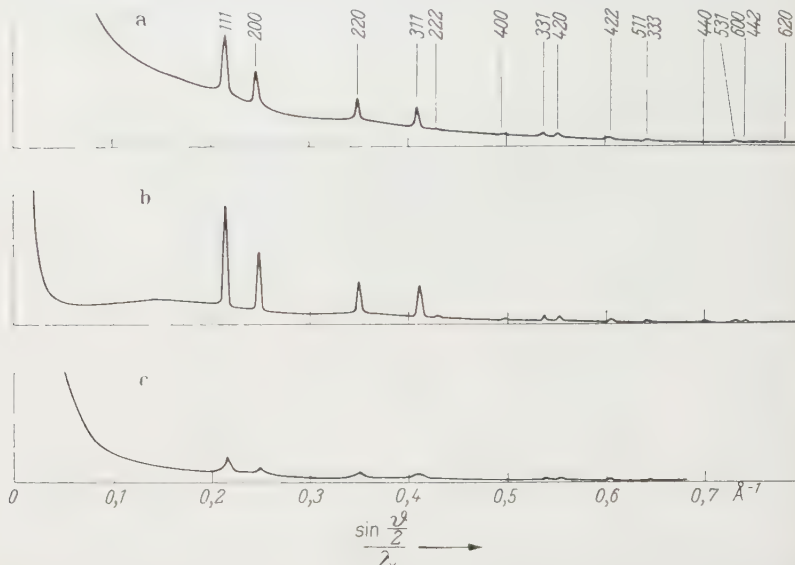


Fig. 2 a–c. Winkelverteilung von 44 keV-Elektronen nach der Streuung an einer polykristallinen Al-Folie (Schichtdicke $d = 200 \text{ \AA}$). a Praktisch ungefilterte Streuverteilung ($\Delta U_0 = +250 \text{ V}$); b elastische Streuverteilung ($\Delta U_0 = +2,4 \text{ V}$); c Winkelverteilung der unelastisch mit einem Energieverlust zwischen 2 und 20 eV gestreuten Elektronen. Die Stromempfindlichkeit ist bei b und c um einen Faktor 3 größer als bei a. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Diagramme mit konstanter Empfindlichkeit registriert worden, während bei den ausgewerteten Kurven die Empfindlichkeit in den äußeren Winkelbereichen bis auf 30fache erhöht wurde

Energieverlust (15 eV) erlitten haben. Die Maxima in den Interferenzrichtungen entstehen dadurch, daß die elastisch in die Interferenzrichtungen gestreuten Elektronen einen Energieverlust erleiden. Da die unelastische Streuung ausgeprägte Vorwärts-Streuung ist, sind die Maxima im unelastischen Streudiagramm gegenüber denen im elastischen nur wenig verbreitert.

Das Ziel unserer Messungen war die Prüfung der kinematischen Streuformel für die elastische Streuung an polykristallinen Folien. Nach der kinematischen Theorie ist das Verhältnis der Ringintensitäten unter anderem durch den Atomformfaktor bestimmt und nicht abhängig von

⁵ Siehe auch LEONHARD, F.: Z. Naturforsch. 9a, 727 (1954).

Kristallitgröße und Elektronenenergie. Die dynamische Theorie hingegen läßt eine starke Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von diesen beiden Parametern erwarten^{6,7}.

Wir haben deshalb die elastischen Streudiagramme einer polykristallinen Aluminiumfolie von 200 Å Dicke bei verschiedenen Elektronenenergien und Kristallitgrößen gemessen. Durch Tempern der Folie

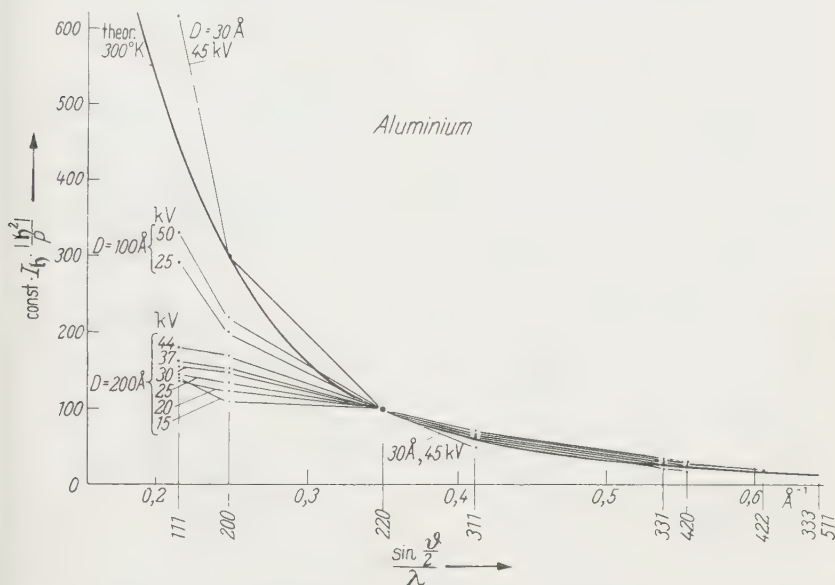


Fig. 3. Darstellung der relativen Ringintensitäten einer polykristallinen Al-Folie von 200 Å Dicke in Abhängigkeit von Elektronenenergie und Kristallitgröße D . Die Meßwerte sind mit $|h|^2/p$ multipliziert ($|h|^2$ reziproker Lorentz-Faktor, p Flächenhäufigkeitsfaktor) und beim (2, 2, 0)-Reflex an die temperaturkorrigierte, theoretische Atomformfaktorkurve angepaßt

wurden die Kristallite stufenweise vergrößert und nach jeder Temperung kontrolliert, ob die Folie hinreichend texturfrei geblieben war.

Zur Prüfung der kinematischen Theorie wurden die Intensitäten der Ringe über dem Untergrund mit dem reziproken Lorentz-Faktor $|h|^2 = \frac{\sin^2 \theta/2}{\lambda^2}$ multipliziert und durch die Flächenhäufigkeit p dividiert. Die so gewonnenen Kurven können direkt mit dem Atomformfaktor verglichen werden.

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Stark ausgezogen ist der theoretische Verlauf des Atomformfaktors für Aluminium eingezeichnet. Im (2, 2, 0)-Reflex wurden die experimentellen Kurven an die theoretische angepaßt.

⁶ BLACKMAN, M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **173**, 68 (1939).

⁷ KUWABARA, S.: J. Phys. Soc. Japan **12**, 637 (1957).

Es zeigt sich, daß die bei einer Kristallitgröße von 30 \AA gemessene Kurve beträchtlich steiler verläuft als die theoretische. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund anderer Autoren, die bei sehr kleinen Kristalliten Intensitätsanomalien festgestellt hatten⁸. Diese Abweichungen haben vermutlich ihren Grund in Kristallbaufehlern^{9,10}.

Bei den größeren Kristalliten ($D \geq 100 \text{ \AA}$) erhalten wir folgendes Ergebnis:

1. Die experimentellen Kurven verlaufen flacher als die theoretische Kurve.

2. Diese Abflachung ist um so stärker, je größer die Kristallite sind.

3. Bei fester Kristallitgröße ist die Abflachung eine Funktion der Elektronenenergie. Diese Abhängigkeit nimmt mit wachsender Kristallitgröße zu. Zum Beispiel ergibt eine Änderung der Elektronenenergie um 10% bei einer Kristallitgröße von 200 \AA einen merklich anderen Verlauf der Reflexintensitäten.

Dieser experimentelle Befund läßt sich nicht durch die kinematische Theorie beschreiben. Dagegen ergibt sich die Möglichkeit, das Ergebnis im Rahmen der dynamischen Theorie qualitativ zu interpretieren.

Nach BLACKMAN (l. c.) hängt die dynamische Korrektur der kinematischen Streuformel nur vom Parameter $V_h \cdot \lambda \cdot D$ ab (λ = Wellenlänge der eingeschossenen Elektronen, V_h = Fourier-Koeffizient des Kristallpotentials, D = Kristallitdicke). Aus diesem Grund ist es verständlich, daß im experimentellen Befund λ und D auf die Reflexintensitäten im gleichen Sinne wirken und daß außerdem gerade die intensiven Reflexe, deren V_h groß ist, die stärkste Abweichung von den kinematischen Werten und eine stärkere Abhängigkeit von λ und D aufweisen als die schwachen Reflexe.

Diese Messungen zeigen, daß selbst für Aluminium mit seiner kleinen Ordnungszahl ($Z = 13$) bei 50 keV-Elektronen die kinematische Theorie auf die elastische Streuung an Kristalliten von 100 \AA nicht mehr anwendbar ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

⁸ Zum Beispiel GERMER, L.H., u. H. WHITE: Phys. Rev. **60**, 447 (1941).

⁹ KIMOTO, K.: J. Phys. Soc. Japan **8**, 762 (1953).

¹⁰ MORIMOTO, H.: J. Phys. Soc. Japan **13**, 1015 (1958).

Autorenverzeichnis des 154. Bandes

- BALAZS, N. L., Can One Derive the Schwarzschild Line-Element Without the Field Equations? S. 264.
- BANERJEE, B., und G. KRAMER, Zur Theorie der Vorwärtsasymmetrie bei der Photospaltung des Deuterons. S. 513.
- BAYER-HELMS, F., Hyperfeinstruktur von $^{83}_{36}\text{Kr}$. S. 175.
- BHEN, G. S., and H. E. SUESS, Increase of C^{14} in the Atmosphere from Artificial Sources Measured in a California Tree. S. 172.
- BIELENLEIN, H., G. FELSNER, K. GÜTHNER, H. V. ISSENDORFF und H. WEGENER, Messungen zur Energie- und Z-Abhängigkeit der Mott-Streuasymmetrie. S. 376.
- BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Sauerstoffatome. S. 319.
- BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Stickstoffatome. S. 330.
- BONHOEFFER, F., Das erste Partialspektrum des ^{61}Co - β -Zerfalles. S. 62.
- BOSCHITZ, E., Kernspektroskopische Untersuchungen an $\text{Ag}-\text{Cd}^{111}$ und $\text{Sb}-\text{Te}^{124}$. S. 90.
- REUER, G., Messung und Analyse von Winkelverteilung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\text{F}^{19}(\gamma, \alpha_0)\text{O}^{16}$ im Energiebereich 0,4 bis 0,72 MeV. S. 339.
- RIX, P., A. KÖRDING und K. H. LINDENBERGER, Zur (γ, p) - und (γ, np) -Reaktion am Argon 40. S. 569.
- UCKEL, W., Hall-Effekt von abschreckend kondensierten Wismutschichten. S. 474.
- HANDRASEKHARAN, V., Theory of the influence of optical activity on Raman effect in crystals. S. 43.
- CHAUDHURI, K. D., Concentration Quenching of Fluorescence in Solutions. S. 34.
- CROITORU, N. s. GRIGOROVICI, R., A. DÉVÉNYI und ATH. TRUTIA. S. 160.
- DÉVÉNYI, A. s. GRIGOROVICI, R., N. CROITORU und ATH. TRUTIA. S. 160.
- DOLL, R. s. MEISSNER, W. S. 524.
- FELSNER, G. s. BIELENLEIN, H., K. GÜTHNER, H. V. ISSENDORFF und H. WEGENER. S. 376.
- FISCHER, F., Zur Kinetik der F-Zentrenbildung bei Elektronenbestrahlung. S. 534.
- FLAMMERSFELD, A. s. HOFFMANN, K.-W., I. Y. KRAUSE und W.-D. SCHMIDT-OTT. S. 408.
- FRAUNBERGER, F., und A. KELLERER, Zur Frage der Elektronenemission des Nickels im Curie-Gebiet. S. 419.
- FRICKE, G., H. KOPFERMANN und S. PENSELIN, Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. S. 218.
- GENZEL, L., H. HAPP und R. WEBER, Ein Gitterspektrometer für den Bereich des fernen Ultrarot und der kurzen Mikrowellen. S. 1.
- — — Dispersionsmessungen an NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge. S. 13.
- GRIGOROVICI, R., N. CROITORU, A. DÉVÉNYI und ATH. TRUTIA, Über die beim Tempern dünner Bleischichten auftretenden Veränderungen. S. 160.
- GÜTHNER, K. s. BIELENLEIN, H., G. FELSNER, H. V. ISSENDORFF und H. WEGENER. S. 376.

- HAPP, H. s. GENZEL, L., und R. WEBER. S. 1, 13.
- HELLWEGE, K.H., U. JOHNSEN und W. PFEFFER, Spezifische Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen $4,8^\circ\text{K}$ und 260°K . S. 301.
- HELMERS, K., Eine Bemerkung zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Wasserstoffatom. S. 310.
- HOFFMANN, K.-W., I.Y. KRAUSE, W.-D. SCHMIDT-OTT und A. FLAMMERSFELD, Zur Isomerie des ${}_{72}\text{Hf}^{179}$. S. 408.
- HORSTMANN, M., G. MEYER und H. RAETHER, Messung der Intensitäten von elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen mit einer Gegenfeldanordnung. S. 633.
- HOSEMAN, R., Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. S. 389.
- ISSENDORFF, H.V. s. BIENLEIN, H., G. FELSNER, K. GÜTHNER und H. WEGENER. S. 376.
- JELTSCH, E., Über Leitfähigkeitsmessungen an AgCl -Kristallen. S. 601.
- Zur Elektronenleitung in AgBr -Kristallen. S. 613.
- JOHNSEN, U. s. HELLWEGE, K.H., und W. PFEFFER. S. 301.
- KAPP, W., und F. STANGLER, Änderung der Elektronenstruktur des Aluminiums durch α -Bestrahlung. S. 486.
- KELLERER, A. s. FRAUNBERGER, F. S. 419.
- KÖRDING, A. s. BRIX, P., und K.H. LINDENBERGER. S. 569.
- KOPFERMANN, H. s. FRICKE, G., und S. PENSELIN. S. 218.
- KRAMER, G., H. ROLLNIK und B. STECH, γ -Invarianz und Paritätserhaltung bei starken Wechselwirkungen. S. 564.
- s. BANERJEE, B. S. 513.
- s. STECH, B. S. 128.
- KRAUSE, I.Y. s. HOFFMANN, K.-W., W.-D. SCHMIDT-OTT und A. FLAMMERSFELD. S. 408.
- KREBS, K., Frequenzvervielfachung im Zentimeterwellengebiet durch Sekundärelektronen. S. 19.
- KREBS, K., und H. V. VILLIEZ, Die Anregung von Hohlraumresonatoren durch Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen. S. 27.
- KRONMÜLLER, H., Das magnetische Eilmündungsgesetz bei plastisch verformten Nickel- und Nickel-Kobalt-Einkristallen. S. 574.
- LAPPE, F., Zur Photoleitung aktivierter Kadmiumsulfid-Schichten bei Anregung mit Elektronen. S. 267.
- LINDENBERGER, K.H. s. BRIX, P., und A. KÖRDING. S. 569.
- MAIER, W., und H.K. WIMMEL, Zur quantenmechanischen Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation von Gasen. II. Die Orientierungspolarisation eines aus symmetrischen Kreismolekülen bestehenden Dipolgases im elektrischen Wechselfeld. S. 133.
- MANG, H. J., und W. WILD, Zum Drei- und Vierkörperproblem der Kernphysik. S. 182.
- MAYER-KUCKUK, TH., und R. NIERHAUS, Polarisations-Korrelations-Messungen am Na^{24} . S. 383.
- MEISSNER, W., und R. DOLL, Über die Entstehung von Hysteresisschleifen der Widerstandskurven im Übergangsbereich zur Supraleitung. S. 524.
- MEYER, G. s. HORSTMANN, M., und H. RAETHER. S. 633.
- MINNIGERODE, G.v., Der Einfluß von Gitterfehlern auf die Übergangstemperaturen verschiedener Supraleiter. S. 442.
- NEU, H., Theorie der Strom-Spannung Charakteristik der stationären Glimmentladung. I. Die stromschwache Glimmentladung. S. 423.
- NIERHAUS, R. s. MAYER-KUCKUK, TH. S. 383.
- PENSELIN, S., Messung der Zeeman-g-Faktorender bei den Yttrium-Grundzustände ${}^2D_{3/2}$ und ${}^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. S. 231.
- s. FRICKE, G., und H. KOPFERMANN. S. 218.

- FEFFER, W., s. HELLWEGE, K.H., und U. JOHNSEN. S. 301.
- POLKE, M., G. STORCH und F. STÖCKMANN, Gesättigte Photoströme in hexagonalem Selen. S. 51.
- PRIZIBRAM, K., Verfarbung und Lumineszenz. VI. S. 111.
- Atmosphärischer Staub und Fluoreszenz. Nachtrag zu dem Artikel „Verfarbung und Lumineszenz. VI“. S. 512.
- RAETHER, H. s. HORSTMANN, M., und G. MEYER. S. 633.
- ROLLNIK, H. s. KRAMER, G., und B. STECH. S. 564.
- SCHLIER, CHR., Zum Dipolmoment zweiatomiger Moleküle. S. 460.
- SCHMIDT-OTT, W.-D., Das Elektronen-, Positronen- und Gammasppektrum des ^{64}Cu . S. 286.
- Eine einfache Methode zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit eines NaJ-Lochkristalls. S. 294.
- s. HOFFMANN, K.-W., I. Y. KRAUSE und A. FLAMMERSFELD. S. 408.
- SCHMUTZER, E., Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. II. S. 312.
- SOHST, H., Über die Statistik des Zündverzuges. S. 618.
- SPEIDEL, R., Kornlose und höchstauflösende Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern mittels lichtoptischer Interferenzfilter. S. 238.
- STANGLER, F. s. KAPP, W. S. 486.
- STECH, B., und G. KRAMER, γ_5 -Invarianz und starke Wechselwirkungen. S. 128.
- s. KRAMER, G., und H. ROLLNIK. S. 564.
- STÖCKMANN, F. s. POLKE, M., und G. STORCH. S. 51.
- STORCH, G. s. POLKE, M., und F. STÖCKMANN. S. 51.
- SUESS, H.E. s. BIEN, G.S. S. 172.
- THYAGARAJAN, G. s. VENKATESWARLU, K. S. 70, 81.
- TRUTIA, ATH. s. GRIGOROVICI, R., N. CROITORU und A. DÉVÉNYI. S. 160.
- VENKATESWARLU, K., and G. THYAGARAJAN, Intensity Studies in Raman Effect. Part I. Relative Intensities of Raman lines in liquids. S. 70.
- — Intensity Studies in Raman Effect. Part II. On the wing accompanying the Rayleigh line in liquids and liquid mixtures. S. 81.
- VILLIEZ, H. v. s. KREBS, K. S. 27.
- WAGNER, E.H., Über Gruppengeschwindigkeit, Energiestromdichte und Energiedichte in der Röntgen- bzw. Lichtoptik der Kristalle. S. 352.
- WEBER, R. s. GENZEL, L., und H. HAPP. S. 1, 13.
- WEGENER, H., Zeitumkehr und Elektrenpolarisation des RaE. S. 553.
- s. BIENLEIN, H., G. FELSNER, K. GÜTHNER und H. v. ISSENDORFF. S. 376.
- WIEDECKE, L., Ionisationsmessungen in H_2 an Positronen und Negatronen von 250 keV mit einer Nebelkammer. S. 150.
- WILD, W. s. MANG, H. J. S. 182.
- WILHELM, J., Zur Anwendung der Schottkyschen Diffusionstheorie auf Entladungen mit mehreren Ionenarten und angeregten Neutralteilchen. S. 361.
- WIMMEL, H. K. s. MAIER, W. S. 133.
- ZINNGREBE, H., Die optische Absorption von Thalliumchlorid. S. 495.



Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

154. BAND, 1. HEFT

MIT 56 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. JANUAR 1959)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1959

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichungen besonders zu kennzeichnen.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

154. Band

Inhalt

1. Heft

	Seit.
GENZEL, L., H. HAPPE und R. WEBER, Ein Gitterspektrometer für den Bereich des fernen Ultrarot und der kurzen Mikrowellen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1958)	1
GENZEL, L., H. HAPPE und R. WEBER, Dispersionsmessungen an NaCl, KCl und KBr zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1958)	13
KREBS, K., Frequenzvervielfachung im Zentimeterwellengebiet durch Sekundärelektronen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. August 1958)	19
KREBS, K., und H. v. VILLIEZ, Die Anregung von Hohlraumresonatoren durch Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. August 1958)	27
CHAUDHURI, K. D., Concentration Quenching of Fluorescence in Solutions. With 6 Figures in the text. (Eingegangen am 15. September 1958)	34
CHANDRASEKHARAN, V., Theory of the influence of optical activity on Raman effect in crystals. (Eingegangen am 18. Oktober 1958)	43
POLKE, M., G. STORCH und F. STÖCKMANN, Gesättigte Photoströme in hexagonalem Selen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Oktober 1958)	51
BONHOEFFER, F., Das erste Partialspektrum des ^{60}Co - β -Zerfalles. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Oktober 1958)	62
VENKATESWARLU, K., and G. THYAGARAJAN, Intensity Studies in Raman Effect. Part I. Relative Intensities of Raman lines in liquids. (Eingegangen am 15. August 1958)	70
VENKATESWARLU, K., and G. THYAGARAJAN, Intensity Studies in Raman Effect. Part II. On the wing accompanying the Rayleigh line in liquids and liquid mixtures. With 3 Figures in the text. (Eingegangen am 15. August 1958)	81
BOSCHITZ, E., Kernspektroskopische Untersuchungen an Ag—Cd 110 und Sb—Te 124 . Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. September 1958)	91
PRZIBRAM, K., Verfärbung und Lumineszenz. VI. (Eingegangen am 28. Oktober 1958)	111
STECH, B., und G. KRAMER, γ -Invarianz und starke Wechselwirkungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1958)	128

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

MAR 16 1959

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

154. BAND, 2. HEFT

MIT 57 FIGUREN IM TEXT, DAVON 2 FARBIGEN
UND EINEM PORTRÄT

(ABGESCHLOSSEN AM 6. FEBRUAR 1959)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1959

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R.W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht andersweitig zu veröffentlichten der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 04,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

154. Band

Inhalt

2. Heft

Porträt Professor Dr. W. PAULI

Seite

- MAIER, W., und H.K. WIMMEL, Zur quantenmechanischen Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation von Gasen. II. Die Orientierungspolarisation eines aus symmetrischen Kreismolekülen bestehenden Dipolgases im elektrischen Wechsel-feld. (Eingegangen am 23. Oktober 1958) 133
- WIEDECKE, L., Ionisationsmessungen in H_2 an Positronen und Negatronen von 250 keV mit einer Nebelkammer. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. März 1958) . 150
- GRIGOROVICI, R., N. CROITORU, A. DÉVÉNYI und ATH. TRUTIA, Über die beim Tempern dünner Bleischichten auftretenden Veränderungen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1958) 160
- BIEN, G.S., and H.E. SUESS, Increase of C^{14} in the Atmosphere from Artificial Sources Measured in a California Tree. With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 7. November 1958) 172
- BAYER-HELMS, F., Hyperfeinstruktur von ^{83}Kr . (Eingegangen am 24. November 1958) . 175
- MANG, H. J., und W. WILD, Zum Drei- und Vierkörperproblem der Kernphysik. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1958) 182
- FRICKE, G., H. KOPFERMANN und S. PENSELIN, Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. November 1958) . . 218
- PENSELIN, S., Messung der Zeeman-g_J-Faktoren der beiden Yttrium-Grundzustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ mit der Atomstrahlresonanzmethode. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 7. November 1958) 231
- SPEIDEL, R., Kornlose und höchstauflösende Fixierung von Ionen- und Elektronenbildern mittels lichtoptischer Interferenzfilter. Mit 19 Figuren im Text, davon 2 farbigen. (Eingegangen am 12. November 1958) 238
- BALAZS, N.L., Can One Derive the Schwartzschild Line-Element Without the Field Equations? With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 7. November 1958) 264

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

-chem.

APR 28 1959

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

154. BAND, 3. HEFT

MIT 51 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 4. MÄRZ 1959)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1959

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorwiegend im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht andersweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichungen besonders zu kennzeichnen.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

154. Band

Inhalt

3. Heft

Porträt Professor O. HAHN und Professor L. MEITNER

LAPPE, F., Zur Photoleitung aktivierter Kadmiumsulfid-Schichten bei Anregung mit Elektronen. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. November 1958) 207

SCHMIDT-OTT, W.-D., Das Elektronen-, Positronen- und Gammasppektrum des ^{64}Cu . Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1958) 215

SCHMIDT-OTT, W.-D., Eine einfache Methode zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit eines NaJ-Lochkristalls. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1958) 291

HELLWEGE, K.H., U. JOHNSEN und W. PFEFFER, Spezifische Wärmen von $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 4,8 °K und 260 °K. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. November 1958) 309

HELMERS, K., Eine Bemerkung zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Wasserstoffatom. (Eingegangen am 24. Dezember 1958) 317

SCHMUTZER, E., Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. II. (Eingegangen am 11. Dezember 1958) 325

BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Sauerstoffatome. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. November 1958) 331

BOLDT, G., Rekombinations- und „Minus“-Kontinuum der Stickstoffatome. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. November 1958) 337

BREUER, G., Messung und Analyse von Winkelverteilung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\text{F}^{19}(p, \alpha_0)\text{O}^{16}$ im Energiebereich 0,4 bis 0,72 MeV. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1958) 333

WAGNER, E.H., Über Gruppengeschwindigkeit, Energiestromdichte und Energiedichte in der Röntgen- bzw. Lichtoptik der Kristalle. (Eingegangen am 27. Dezember 1958) 357

WILHELM, J., Zur Anwendung der Schottkyschen Diffusionstheorie auf Entladungen mit mehreren Ionenarten und angeregten Neutralteilchen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Dezember 1958) 361

BIENLEIN, H., G. FELSNER, K. GÜTHNER, H. v. ISSENDORFF und H. WEGENER, Messungen zur Energie- und Z-Abhängigkeit der Mott-Streuasymmetrie. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. November 1958) 373

MAYER-KUCKUK, Th., und R. NIERHAUS, Polarisations-Korrelations-Messungen am Na^{24} . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 27. Dezember 1958) 381

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

JUN 1 1959

Postverlagsort Berlin

4-chem

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

154. BAND, 4. HEFT

MIT 51 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 7. APRIL 1959)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1959

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht andersweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

154. Band

Inhalt

4. Heft

Seite

Porträt A. EINSTEIN

HOSEMANN, R., Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. November 1958) 389

HOFFMANN, K.-W., I. Y. KRAUSE, W.-D. SCHMIDT-OTT und A. FLAMMERSFELD, Zur Isomerie des ${}_{72}\text{Hf}^{179}$. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1958) 408

FRAUNBERGER, F., und A. KELLERER, Zur Frage der Elektronenemission des Nickels im Curie-Gebiet. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958) . . 419

NEU, H., Theorie der Strom-Spannungs-Charakteristik der stationären Glimmentladung. I. Die stromschwache Glimmentladung. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958) 423

MINNIGERODE, G. v., Der Einfluß von Gitterfehlern auf die Übergangstemperaturen verschiedener Supraleiter. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959) 442

SCHLIER, CHR., Zum Dipolmoment zweiatomiger Moleküle. (Eingegangen am 5. Februar 1959) 460

BUCKEL, W., Hall-Effekt von abschreckend kondensierten Wismutschichten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959) 474

KAPP, W., und F. STANGLER, Änderung der Elektronenstruktur des Aluminiums durch α -Bestrahlung. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Januar 1959) 486

ZINNGREBE, H., Die optische Absorption von Thalliumchlorid. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1959) 495

PRZIBRAM, K., Atmosphärischer Staub und Fluoreszenz. Nachtrag zu dem Artikel „Verfärbung und Lumineszenz. VI“. (Eingegangen am 22. Februar 1959) 512

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

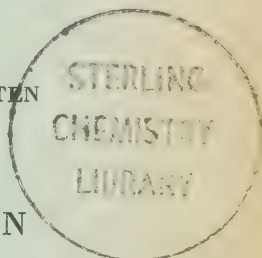
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

JUN 8 1959

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN



154. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 71 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 21. APRIL 1959)



ATTENTION!

This issue contains

T.P.I.

AG
EIDELBERG

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben: Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

154. Band

Inhalt

5. (Schluß)-Heft

	Seite
BANERJEE, B., und G. KRAMER, Zur Theorie der Vorwärtsasymmetrie bei der Photospaltung des Deuterons. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1959)	513
MEISSNER, W., und R. DOLL, Über die Entstehung von Hysteresisschleifen der Widerstandskurven im Übergangsgebiet zur Supraleitung. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1958)	524
FISCHER, F., Zur Kinetik der F-Zentrenbildung bei Elektronenbestrahlung. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1959)	534
WEGENER, H., Zeitumkehr und Elektronenpolarisation des RaE. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 18. Februar 1959)	553
KRAMER, G., H. ROLLNIK und B. STECH, γ_5 -Invarianz und Paritätserhaltung bei starken Wechselwirkungen. (Eingegangen am 3. März 1959)	564
BRIX, P., A. KÖRDING und K. H. LINDENBERGER, Zur (γ, p) - und (γ, np) -Reaktion am Argon 40. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Februar 1959)	569
KRONMÜLLER, H., Das magnetische Einmündungsgesetz bei plastisch verformten Nickel- und Nickel-Kobalt-Einkristallen. Mit 21 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1958)	574
JELTSCH, E., Über Leitfähigkeitsmessungen an AgCl-Kristallen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	601
JELTSCH, E., Zur Elektronenleitung in AgBr-Kristallen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	613
SOHST, H., Über die Statistik des Zündverzuges. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1958)	618
HORSTMANN, M., G. MEYER und H. RAETHER, Messung der Intensitäten von elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen mit einer Gegenfeldanordnung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Februar 1959)	633
Autorenverzeichnis	639

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

